

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(12) LAID-OPEN PATENT GAZETTE (A)

(11) Publication Number

8-72210

(43) Date of Publication of Application March 19, 1996

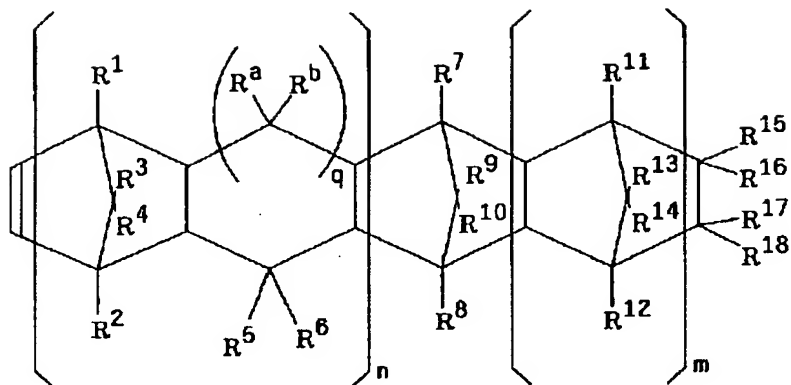
(51) Int. Cl. ⁶	Identification Symbol	Office Reference Number	FI
B32B 27/32	E	9349-4F	
B65D 65/40	A		
75/36			
// C08L 23/08	LCD		
Request for examination: Not filed Number of claims: 15 OL (Total pages: 45)			
(21) Application Number	6-260772	(71) Applicant	000005887 Mitsui Petrochemical Industries Ltd.
(22) Date of Filing	October 25, 1994	(72) Inventor	Hirose, Toshiyuki Nishijima, Shigetoshi Yamamoto, Yozo Kawachi, Hideshi Tsugawa, Michio
(31) Priority Number	5-267045	(74) Agent	Patent Attorney Yanagihara, Shigeru
(32) Priority Date	October 26, 1993		
(33) Priority Country	Japan (JP)		
(31) Priority Number	6-153986		
(32) Priority Date	October 26, 1993		
(33) Priority Country	Japan (JP)		

[TITLE OF THE INVENTION] POLYOLEFINIC MULTILAYERED LAMINATE AND USE THEREOF

[ABSTRACT]

[PURPOSE] To obtain a polyolefinic multilayered laminate for a wrapping material excellent in interlayer adhesivity, moldability, moisture resistivity, transparency, flexibility, a manual cutting property, heat sealability, and a dead holding property.

[CONSTITUTION] A polyolefinic multilayered laminate formed by laminating a first layer (A) and a second layer (B) is provided. A) The first layer is composed of a composition containing an ethylene/cyclic olefin random copolymer represented by formula 1, which is a copolymer of a cyclic olefin and ethylene, and polyolefin, and B) the second layer is composed of olefinic (co)polymer (composition). Also provided is a wrapping material composed of this multilayered laminate.



-----[1]

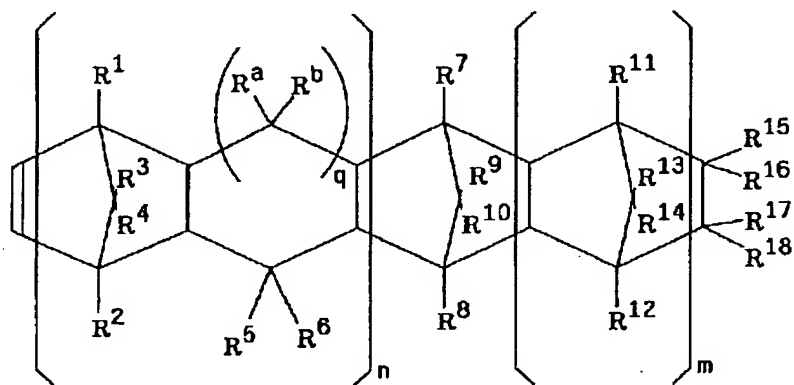
(where n and q are 0 or 1, m is 0 or a positive integer, R^1 - R^{18} and R^a and R^b are respectively independently H, halogen, or a hydrocarbon group, R^{15} - R^{18} may be mutually bonded to form a cyclic structure that may have a double bond, and an alkylidene group may be formed at an end portion such as R^{15} and R^{16}).

[CLAIMS]

[CLAIM 1] A polyolefinic multilayered laminate formed by laminating at least two layers including a first layer (A) and a second layer (B), the first layer (A) comprising a layer (A1) formed of at least one cyclic olefin resin or a layer formed of a cyclic olefin resin composition formed of (A2) and (b), the at least one cyclic olefin resin of the layer (A1) being selected from the group consisting of (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer composed of cyclic olefin and ethylene, the cyclic olefin being represented by the following formula [1] or [2], (a-2) ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or a hydrogenated product thereof, the cyclic olefin being represented by the following formula [1] or [2], and (a-3) a graft-modified product of the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1) or the ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or a hydrogenated product thereof (a-2), (A2) comprising at least one cyclic olefin resin selected from the group consisting of the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1), the ring-opened (co)polymer or a hydrogenated product thereof (a-2), and the graft-modified

product (a-3), (b) comprising polyolefin, the second layer (B) comprising olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer.

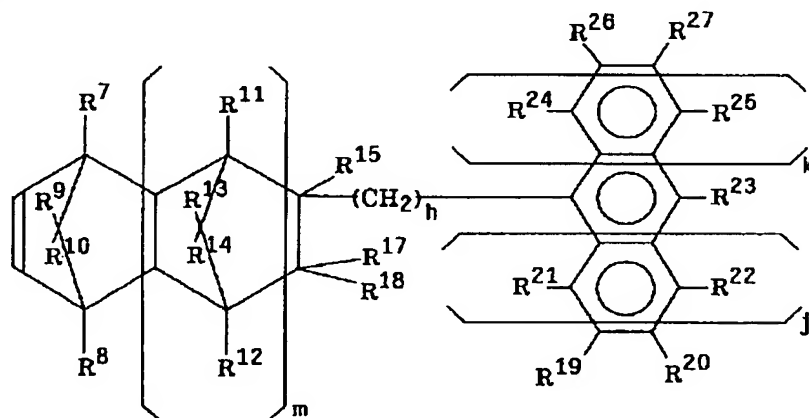
[Formula 1]



-----[1]

(where n is 0 or 1, m is 0 or a positive integer, q is 0 or 1, R¹-R¹⁸ and R^a and R^b are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group, R¹⁵-R¹⁸ may be mutually bonded to form a monocyclic or polycyclic structure, the monocyclic or polycyclic structure may have a double bond, an alkylidene group may be formed by R¹⁵ and R¹⁶ or R¹⁷ and R¹⁸, and, when q is 0, respective connectors are bonded to form a 5-membered ring),

[Formula 2]



-----[2]

(where m is 0 or a positive integer, h is 0 or a positive integer, j and k are 0, 1, or 2, R⁷-R¹⁵ and R¹⁷-R¹⁸ are respectively independently an atom or a

group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group, and R^{19} - R^{27} are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, and an alkoxy group.)

[CLAIM 2] The polyolefinic multilayered laminate according to claim 1, wherein the limiting viscosity $[\eta]$ of the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1), the ring-opened (co)polymer or a hydrogenated product thereof (a-2), or the graft-modified product (a-3), when measured in decalin at 135°C, is 0.01-10 dl/g, and the softening temperature (TMA) of the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1), the ring-opened (co)polymer or a hydrogenated product thereof (a-2), or the graft-modified product (a-3) is 50°C or higher.

[CLAIM 3] The polyolefinic multilayered laminate according to claim 1, wherein the olefin (co)polymer of (B) is polypropylene.

[CLAIM 4] The polyolefinic multilayered laminate according to claim 3, wherein the melting point (T_m) of the polypropylene is in the range 120-145°C.

[CLAIM 5] The polyolefinic multilayered laminate according to claim 1, wherein the olefin (co)polymer of (B) is polyethylene, and the density of the polyethylene is in the range 0.89-0.95 g/cm³.

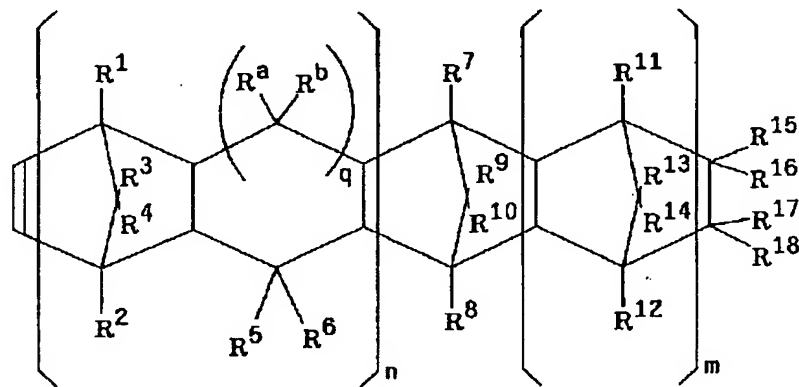
[CLAIM 6] The polyolefinic multilayered laminate according to claim 1, wherein the cyclic olefin resin composition comprises at least one cyclic olefin resin selected from the group consisting of (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer, (a-2) ring-opened (co)polymer or a hydrogenated product thereof, and (a-3) a graft-modified product, and (b) polyolefin, and the (b) polyolefin is polyethylene or polypropylene.

[CLAIM 7] The polyolefinic multilayered laminate according to claim 1, wherein the cyclic olefin resin is the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1).

[CLAIM 8] A polyolefinic multilayered laminate formed by laminating a

first layer (A), a second layer (B), and a third layer (C), the first layer (A) comprising a layer (A1) formed of at least one cyclic olefin resin or a layer formed of a cyclic olefin resin composition formed of (A2) and (b), the at least one cyclic olefin resin of the layer (A1) being selected from the group consisting of (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer composed of cyclic olefin and ethylene, the cyclic olefin being represented by the following formula [1] or [2], (a-2) ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or a hydrogenated product thereof, the cyclic olefin being represented by the following formula [1] or [2], and (a-3) a graft-modified product of the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1) or the ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or a hydrogenated product thereof (a-2), (A2) comprising at least one cyclic olefin resin selected from the group consisting of the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1), the ring-opened (co)polymer or a hydrogenated product thereof (a-2), and the graft-modified product (a-3), (b) comprising polyolefin, the second layer (B) comprising olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer, the third layer (C) comprising low-crystalline or amorphous soft copolymer or a soft copolymer composition, the low-crystalline or amorphous soft copolymer comprising a crystallinity of 40% or lower and a glass transition temperature of 0°C, the third layer (C) adhering the first layer (A) and the second layer (B).

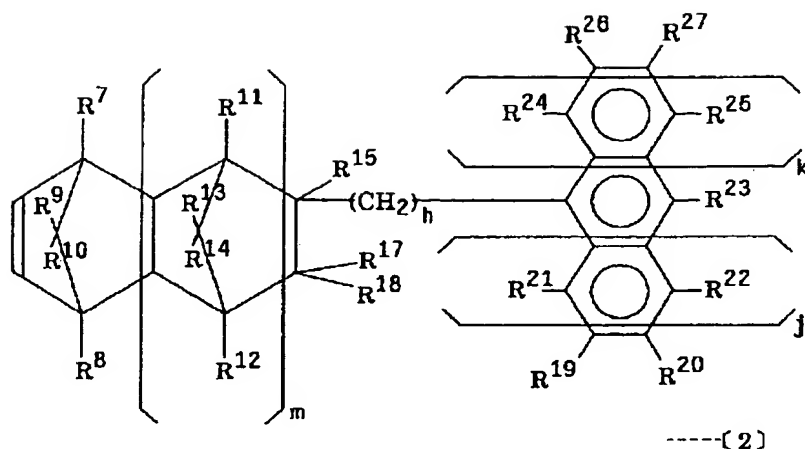
[Formula 3]



-----[1]

(where n is 0 or 1, m is 0 or a positive integer, q is 0 or 1, R^1 - R^{18} , R^a and R^b are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group, R^{15} - R^{18} may be mutually bonded to form a monocyclic or polycyclic structure, and the monocyclic or polycyclic structure may have a double bond, and an alkylidene group may be formed by R^{15} and R^{16} or R^{17} and R^{18} and, when q is 0, respective connectors are bonded to form a 5-membered ring),

[Formula 4]



(where m is 0 or a positive integer, h is 0 or a positive integer, j and k are 0, 1, or 2, R⁷-R¹⁵ and R¹⁷-R¹⁸ are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group, and R¹⁹-R²⁷ are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, and an alkoxy group.)

[CLAIM 9] The polyolefinic multilayered laminate according to claim 8, wherein the soft copolymer composition comprises 60-98 weight % of ethylene/ α -olefin random copolymer and 2-40 weight % of an adhesion imparting agent composed of alicyclic hydrocarbon resin in which aliphatic hydrocarbon resin and/or aromatic hydrocarbon resin is (are) hydrogenated.

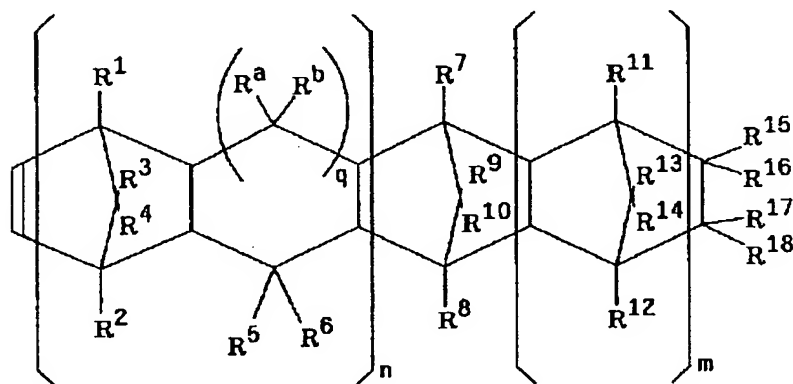
[CLAIM 10] The polyolefinic multilayered laminate according to claim 8, wherein the soft copolymer composition comprises 60-98 weight % of ethylene/ α -olefin random copolymer and 2-40 weight % of ethylene/vinyl acetate random copolymer and/or ethylene/vinyl alcohol random copolymer.

[CLAIM 11] The polyolefinic multilayered laminate according to claim 8, wherein the low-crystalline or amorphous soft copolymer is ethylene/ α -olefin random copolymer.

[CLAIM 12] A container or wrapping material comprising a polyolefinic multilayered laminate, the polyolefinic multilayered laminate being formed by laminating at least two layers including a first layer (A) and a second layer (B), the first layer (A) comprising a layer (A1) formed of at least one

cyclic olefin resin or a layer formed of a cyclic olefin resin composition formed of (A2) and (b), the at least one cyclic olefin resin of the layer (A1) being selected from the group consisting of (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer composed of cyclic olefin and ethylene, the cyclic olefin being represented by the following formula [1] or [2], (a-2) ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or a hydrogenated product thereof, the cyclic olefin being represented by the following formula [1] or [2], and (a-3) a graft-modified product of the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1) or the ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or a hydrogenated product thereof (a-2), (A2) comprising at least one cyclic olefin resin selected from the group consisting of the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1), the ring-opened (co)polymer or a hydrogenated product thereof (a-2), and the graft-modified product (a-3), (b) comprising polyolefin, the second layer (B) comprising olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer.

[Formula 5]

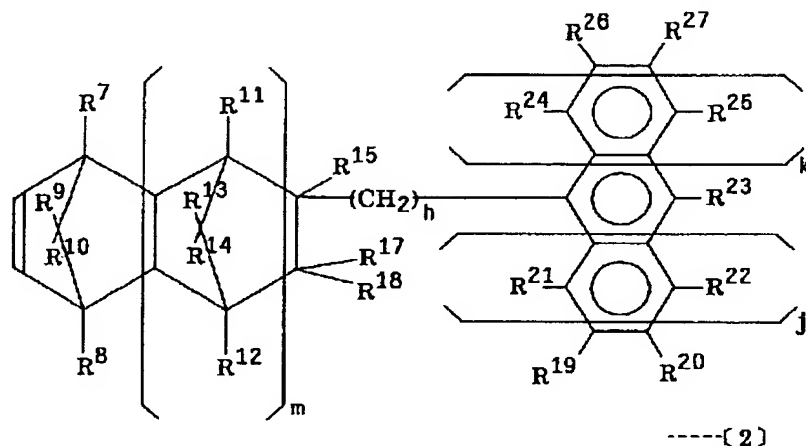


-----[1]

(where n is 0 or 1, m is 0 or a positive integer, q is 0 or 1, R¹-R¹⁸, R^a and R^b are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group, R¹⁵-R¹⁸ may be mutually bonded to form a monocyclic or polycyclic structure, and the monocyclic or polycyclic structure may have a double bond, and an alkylidene group may be formed by R¹⁵ and R¹⁶ or R¹⁷ and R¹⁸ and, when q is

0, respective connectors are bonded to form a 5-membered ring),

[Formula 6]

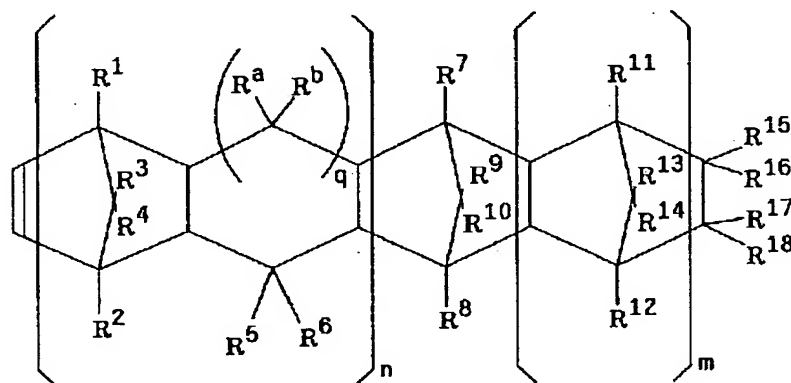


(where m is 0 or a positive integer, h is 0 or a positive integer, j and k are 0, 1, or 2, R^7 - R^{15} and R^{17} - R^{18} are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group, and R^{19} - R^{27} are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, and an alkoxy group.)

[CLAIM 13] A container or wrapping material comprising a polyolefinic multilayered laminate, the polyolefinic multilayered laminate being formed by laminating a first layer (A), a second layer (B), and a third layer (C), the first layer (A) comprising a layer (A1) formed of at least one cyclic olefin resin or a layer formed of a cyclic olefin resin composition formed of (A2) and (b), the at least one cyclic olefin resin of the layer (A1) being selected from the group consisting of (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer composed of cyclic olefin and ethylene, the cyclic olefin being represented by the following formula [1] or [2], (a-2) ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or a hydrogenated product thereof, the cyclic olefin being represented by the following formula [1] or [2], and (a-3) a graft-modified product of the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1) or the ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or a hydrogenated product thereof (a-2), (A2) comprising at least one cyclic olefin resin selected from the group consisting of the

ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1), the ring-opened (co)polymer or a hydrogenated product thereof (a-2), and the graft-modified product (a-3), (b) comprising polyolefin, the second layer (B) comprising olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer, the third layer (C) comprising low-crystalline or amorphous soft copolymer or a soft copolymer composition, the low-crystalline or amorphous soft copolymer comprising a crystallinity of 40% or lower and a glass transition temperature of 0°C, the third layer (C) adhering the first layer (A) and the second layer (B).

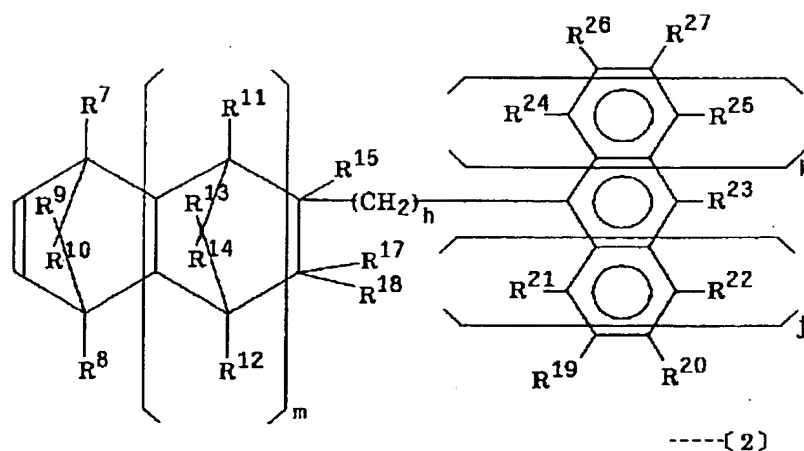
[Formula 7]



----- (1)

(where n is 0 or 1, m is 0 or a positive integer, q is 0 or 1, R^1 - R^{18} , R^a and R^b are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group, R^{15} - R^{18} may be mutually bonded to form a monocyclic or polycyclic structure, and the monocyclic or polycyclic structure may have a double bond, and an alkylidene group may be formed by R^{15} and R^{16} or R^{17} and R^{18} and, when q is 0, respective connectors are bonded to form a 5-membered ring),

[Formula 8]



(where m is 0 or a positive integer, h is 0 or a positive integer, j and k are 0, 1, or 2, R^7 - R^{15} and R^{17} - R^{18} are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group, and R^{19} - R^{27} are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, and an alkoxy group.)

[CLAIM 14] The container or wrapping material according to claim 12, wherein the wrapping material is a press-through pack wrapping material or a blister pack wrapping material.

[CLAIM 15] The container or wrapping material according to claim 13, wherein the wrapping material is a press-through pack wrapping material or a blister pack wrapping material.

[Detailed Description of the Invention]

[0001] The present invention relates to multilayered laminates formed of laminated polyolefinic sheets or films, and to use of such laminates. More particularly, the invention relates to polyolefinic multilayered laminates suitable for molded material for wrapping, and to use of such laminates.

[0002] [PRIOR ART] Wrapping materials for daily necessities, sundry items, food, and tablet pharmaceuticals are required to have various functions such as transparency, moisture resistivity, heat sealability, vacuum or pressure moldability, and manual twisting moldability. These functions cannot be met using only one kind of resin, and therefore a multilayered

laminate formed by laminating a sheet or film of one resin on another sheet or film with another function is often used.

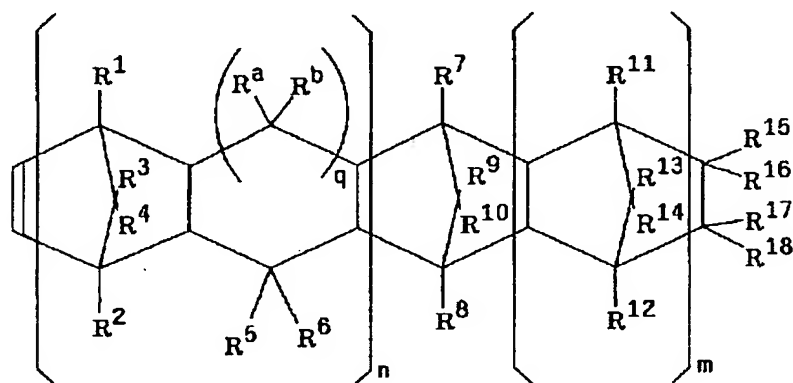
[0003] On the other hand, taking problems associated with recycling and incineration into account, polyolefinic resin is tend to be preferred for the material. Cyclic polyolefin resin excels in transparency, moisture resistivity, vacuum or pressure moldability, and a dead holding property. However, because the resin is amorphous resin, it becomes soft sharply around its glass transition temperature, resulting in a decrease in elastic modulus and strength. This poses the problems of narrowed range of molding conditions at the time of heat sealing, inflation molding, and vacuum or pressure molding, and insufficient flexibility depending on applications.

[0004][Problems to be Solved by the Invention] It is an object of the present invention to provide a polyolefinic multilayered laminate excellent in interlayer adhesivity, moldability, moisture resistivity, transparency, flexibility, a manual cutting property, heat sealability, and a dead holding property, and further in vacuum or pressure moldability, a sheet or a film made of the polyolefinic multilayered laminate, and a wrapping material using the sheet or film such as a press-through pack wrapping material or a blister pack wrapping material.

[0005] [Means to Solve the Problems] A polyolefinic multilayered laminate according to the present invention is formed by laminating at least two layers including a first layer (A) and a second layer (B), the first layer (A) comprising a layer (A1) formed of at least one cyclic olefin resin or a layer formed of a cyclic olefin resin composition formed of (A2) and (b), the at least one cyclic olefin resin of the layer (A1) being selected from the group consisting of (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer composed of cyclic olefin and ethylene, the cyclic olefin being represented by the following formula [1] or [2], (a-2) ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or a hydrogenated product thereof, the cyclic olefin being represented by the

following formula [1] or [2], and (a-3) a graft-modified product of the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1) or the ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or a hydrogenated product thereof (a-2), (A2) comprising at least one cyclic olefin resin selected from the group consisting of the ethylene/cyclic olefin random copolymer (a-1), the ring-opened (co)polymer or a hydrogenated product thereof (a-2), and the graft-modified product (a-3), (b) comprising polyolefin, the second layer (B) comprising olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer.

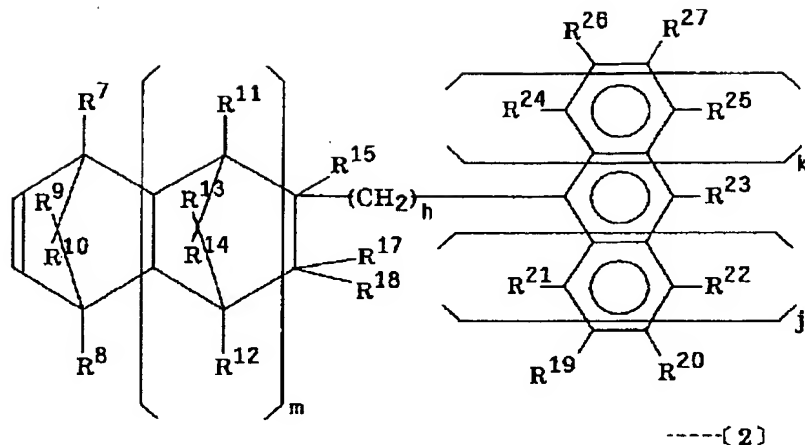
[Formula 9]



-----[1]

(where n is 0 or 1, m is 0 or a positive integer, q is 0 or 1, R^1 - R^{18} , R^a and R^b are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group, R^{15} - R^{18} may be mutually bonded to form a monocyclic or polycyclic structure, and the monocyclic or polycyclic structure may have a double bond, and an alkylidene group may be formed by R^{15} and R^{16} or R^{17} and R^{18} and, when q is 0, respective connectors are bonded to form a 5-membered ring),

[Formula 10]



(where m is 0 or a positive integer, h is 0 or a positive integer, j and k are 0, 1, or 2, R^7 - R^{15} and R^{17} - R^{18} are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group, and R^{19} - R^{27} are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, and an alkoxy group.)

[0006] That is, the polyolefinic multilayered laminate according to the present invention includes a laminate formed of (A) a first layer (A1) formed of particular cyclic olefin resin and (B) a second layer formed of olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer, and a laminate formed of (A) a first layer (A2) formed of cyclic olefin resin composition composed of particular cyclic olefin resin and polyolefin and (B) a second layer formed of olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer.

[0007] The container or wrapping material according to the present invention is characterized in that the container or wrapping material is composed of the above polyolefinic multilayered laminate. In the present invention, a resin modified product may be contained in at least either of (A) the first layer (also referred to as (A) layer) formed of cyclic olefin resin (or composition) or (B) the second layer (also referred to as (B) layer) formed of olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer.

[0008] First, the resin used for the material of the polyolefinic multilayered

laminate according to the present invention will be described.

(A) Cyclic olefin resin and cyclic olefin resin composition

First, the materials of the film of one layer of the polyolefinic multilayered laminate according to the present invention, i.e., (A1) cyclic olefin resin and (A2) cyclic olefin resin composition containing the cyclic olefin resin, will be described.

[0009] Examples of (A1) cyclic olefin resin used in the present invention include (a-1) random copolymer of ethylene and cyclic olefin represented by the above formula [1] or [2], (a-2) ring-opened (co)polymer of cyclic olefin represented by the above formula [1] or [2] or a hydrogenated product of the (co)polymer, and (a-3) a graft-modified product of (a-1) or (a-2).

[0010] The softening temperature (TMA) of (A1) cyclic olefin resin used in the present invention is, when measured using a thermal mechanical analyzer, usually -40°C or higher, preferably $0-180^{\circ}\text{C}$, and more preferably $50-180^{\circ}\text{C}$. The softening temperature (TMA) is such a temperature that when a silica needle with a diameter of 1.0 mm is placed on a sheet, acted upon by a load of 49 kg, and heated at a rate of $5^{\circ}\text{C}/\text{minute}$, the needle penetrates the sheet by 0.635 mm.

[0011] The limiting viscosity $[\eta]$ of (A1) cyclic olefin resin is, when measured in decalin at 135°C , is usually 0.01-10 dl/g, preferably 0.05-2.0 dl/g, and more preferably 0.4-1.2 dl/g. The glass transition temperature (T_g) of this (A1) cyclic olefin resin is usually -30°C or higher, preferably -10 to 170°C . The crystallinity of this (A1) cyclic olefin resin is, when measured by the X-ray diffraction method, usually 0-20%, and more preferably 0-2%.

[0012] First, cyclic olefin used in forming the above (A1) cyclic olefin resin will be described. As the cyclic olefin, a compound represented by the above formula [1] or [2] is used. In the above formula [1], n is 0 or 1, and m is 0 or a positive integer.

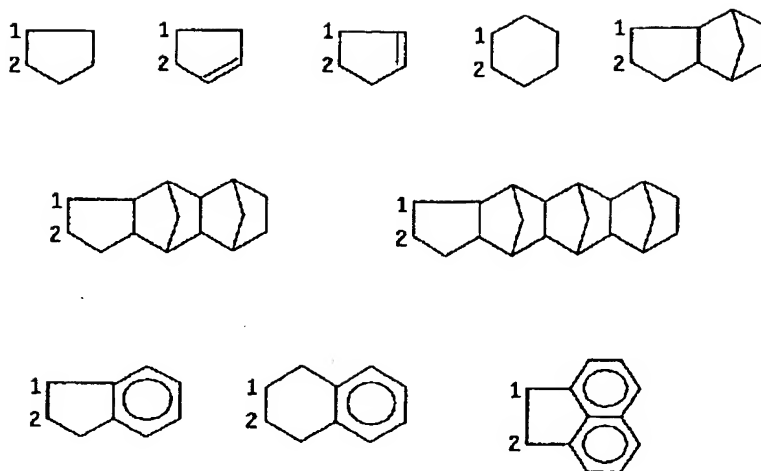
[0013] R^1-R^{18} and R^a and R^b are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom,

and a hydrocarbon group. Here the halogen atom is a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom. As a hydrocarbon group, an alkyl group with 1-20 carbon atoms, a halogenated alkyl group with 1-20 carbon atoms, a cycloalkyl group with 3-15 carbon atoms, and an aromatic hydrocarbon group with 6-20 carbon atoms can be exemplified. More specifically, as an alkyl group, a methyl group, ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, an amyl group, a hexyl group, an octyl group, a decyl group, a dodecyl group, and an octadodecyl group can be exemplified. As a halogenated alkyl group, such a group can be exemplified that at least part of the hydrogen atoms constituting the above alkyl groups is substituted with a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom. As a cycloalkyl group, a cyclohexyl group can be exemplified. As an aromatic hydrocarbon group, a phenyl group and a naphthyl group can be exemplified.

[0014] Further in the above formula [1], R^{15} and R^{16} , R^{17} and R^{18} , R^{15} and R^{17} , R^{16} and R^{18} , R^{15} and R^{18} , or R^{16} and R^{17} may be mutually bonded (or cooperate) to form a monocyclic or polycyclic structure, and the monocyclic or polycyclic structure thus formed may have a double bond. As the monocyclic or polycyclic structure formed here, the following can be exemplified.

[0015]

[Formula 11]

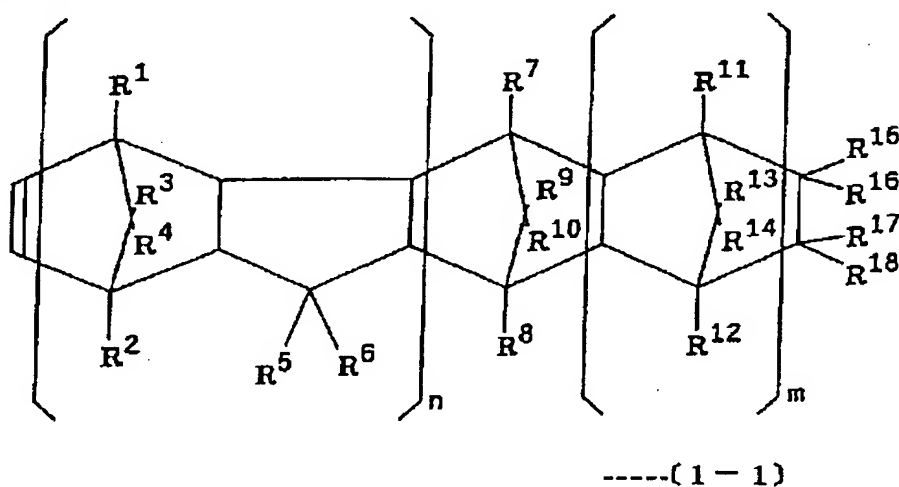


In the above examples, the carbon atoms accorded numbers 1 and 2 respectively correspond to the carbon atoms to which R^{15} (R^{16}) or R^{17} (R^{18}) is bonded.

[0016] Further, R^{15} and R^{16} , or R^{17} and R^{18} may form an alkylidene group. The alkylidene group is usually one with 2-20 carbon atoms. Specifically, examples of such alkylidene group include an ethylidene group, a propylidene group, and an isopropylidene group.

[0017] As preferable cyclic olefin in the above formula [1], the cyclic olefin represented by the following formula [1-1] can be exemplified.

[Formula 12]



In the above formula [1-1], those indicated by n , m , and R^1 - R^{18} are the same as those indicated by n , m , and R^1 - R^{18} , respectively, in the above formula

[1].

[0018] Further, as the cyclic olefin, a compound represented by the above formula [2] may be used. In the above formula [2], m is 0 or a positive integer, h is 0 or a positive integer, and j and k are 0, 1, or 2. Those indicated by R^7 - R^{15} and R^{17} - R^{18} are the same as those indicated by R^7 - R^{15} and R^{17} - R^{18} , respectively, in the above formula [1]. R^{19} - R^{27} are respectively independently an atom or a group selected from a group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, and an alkoxy group.

[0019] The halogen atom here is the same as the one in the above formula [1]. As a hydrocarbon group in R^{19} - R^{27} of the above formula [2], an alkyl group with 1-20 carbon atoms, a halogenated alkyl group with 1-20 carbon atoms, a cycloalkyl group with 3-15 carbon atoms, and an aromatic hydrocarbon group with 6-20 carbon atoms can be exemplified. More specifically, as an alkyl group, a methyl group, ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, an amyl group, a hexyl group, an octyl group, a decyl group, a dodecyl group, and an octadodecyl group can be exemplified. As a halogenated alkyl group, such a group can be exemplified that at least part of the hydrogen atoms constituting the above alkyl groups is substituted with a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

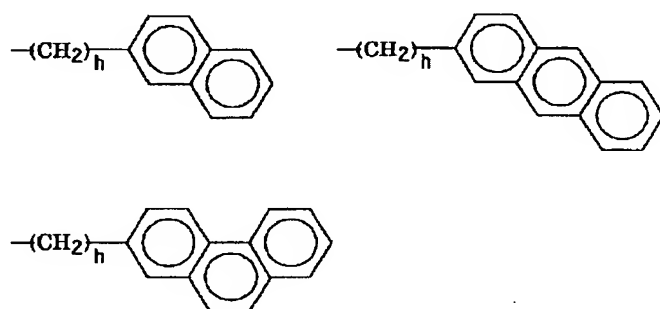
[0020] As a cycloalkyl group, a cyclohexyl group can be exemplified. As an aromatic hydrocarbon group, an aryl group and an aralkyl group can be exemplified, and specifically, a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, a benzil group, and a phenyl ethyl group can be exemplified. As an alkoxy group, a methoxy group, an ethoxy group, and a propoxy group can be exemplified.

[0021] The carbon atom to which R^{17} and R^{18} are bonded and the carbon atom to which R^{21} is bonded or the carbon atom to which R^{19} is bonded may be bonded to each other directly or via an alkylene group with 1-3 carbon atoms. That is, when the two carbon atoms are bonded via an alkylene group, the groups represented by R^{17} and R^{21} or the groups represented by

R¹⁸ and R¹⁹ cooperate to form an alkylene group, i.e., a methylene group (–CH₂–), an ethylene group (–CH₂CH₂–), or a trimethylene group (–CH₂CH₂CH₂–).

[0022] Further, when j=k=0, R²³ and R²⁰ or R²³ and R²⁷ may be bonded to each other to form a monocyclic or polycyclic aromatic ring. Examples of the monocyclic or polycyclic aromatic ring in this case include the following groups where when j=k=0 R²³ and R²⁰ further form an aromatic ring.

[Formula 13]



In the above formula, what h indicates is the same as that indicated by h of formula [2].

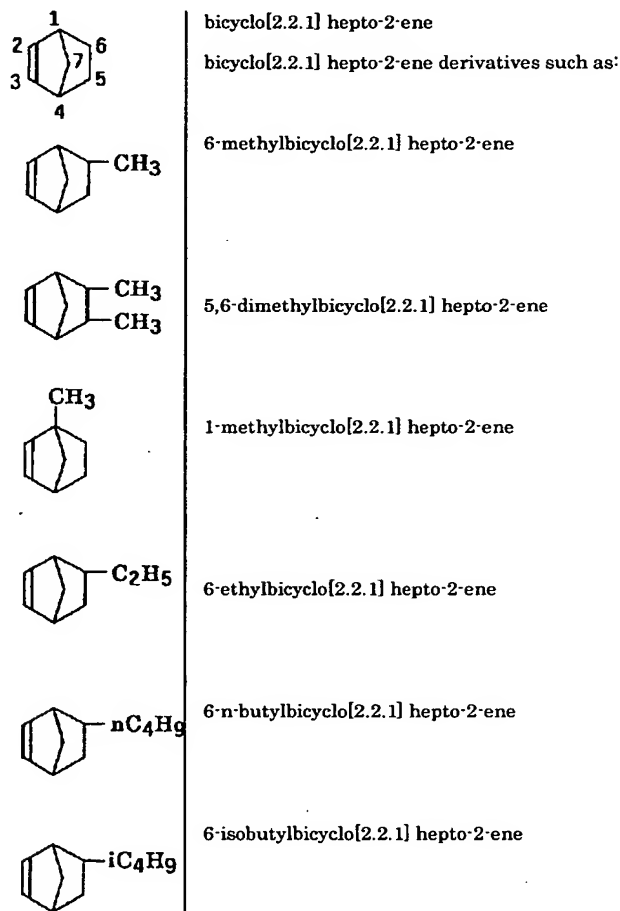
[0023] Examples of the cyclic olefin represented by formula [1] or [2] include, specifically, a bicyclo[2.2.1]hept-2-ene derivative, a tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene derivative, a hexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecene derivative, a octacyclo[8.8.0.1^{2,9}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-docosene derivative, a pentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hexadecene derivative, a heptacyclo-5-eicosen derivative, a heptacyclo-5-heneicosene derivative, a tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decene derivative, a tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-undecene derivative, a pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecene derivative, a pentacyclo pentadecadiene derivative, a pentacyclo[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-pentadecene derivative, a heptacyclo[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-eicosen derivative, a nonacyclo[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-pentacosene derivative, a pentacyclo[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-hexadecene derivative, a

heptacyclo[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-heneicosene derivative, a nonacyclo[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]-5-hexacosene derivative, a 1,4-methano-1,4,4a,9a-tetrahydrofluorene derivative, a 1,4-methano-1,4,4a,5,10,10a-hexahydroanthracene derivative, and a cyclopentadiene-acenaphthylene adduct.

[0024] The following are examples of the cyclic olefin represented by formula [1] or [2].

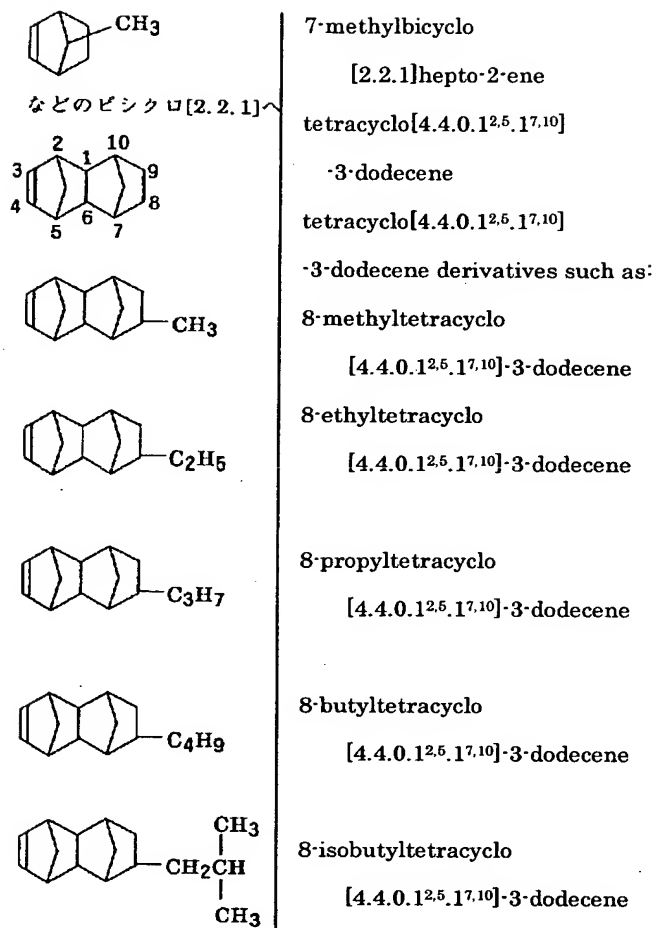
[0025]

[Formula 14]



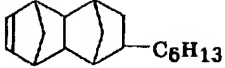

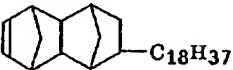
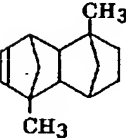
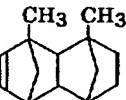
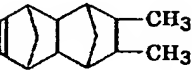
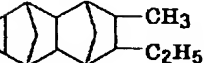
[0026]

[Formula 15]



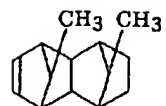
[0027]

[Formula 16]

	8-hexyltetracyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	8-cyclohexyltetracyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	8-stearyl tetracyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	5,10-dimethyltetracyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	2,10-dimethyltetracyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	8,9-dimethyltetracyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	8-ethyl-9-methyltetracyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene

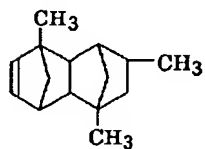
[0028]

[Formula 17]



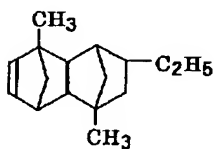
11,12-dimethyltetracyclo

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene



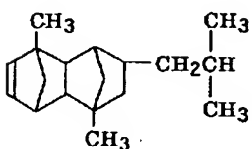
2,7,9-trimethyltetracyclo

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene



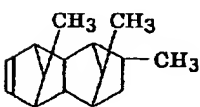
9-ethyl-2,7- dimethyltetracyclo

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene



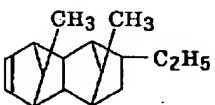
9-isobutyl-2,7-dimethyltetracyclo

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene



9,11,12-trimethyltetracyclo

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene

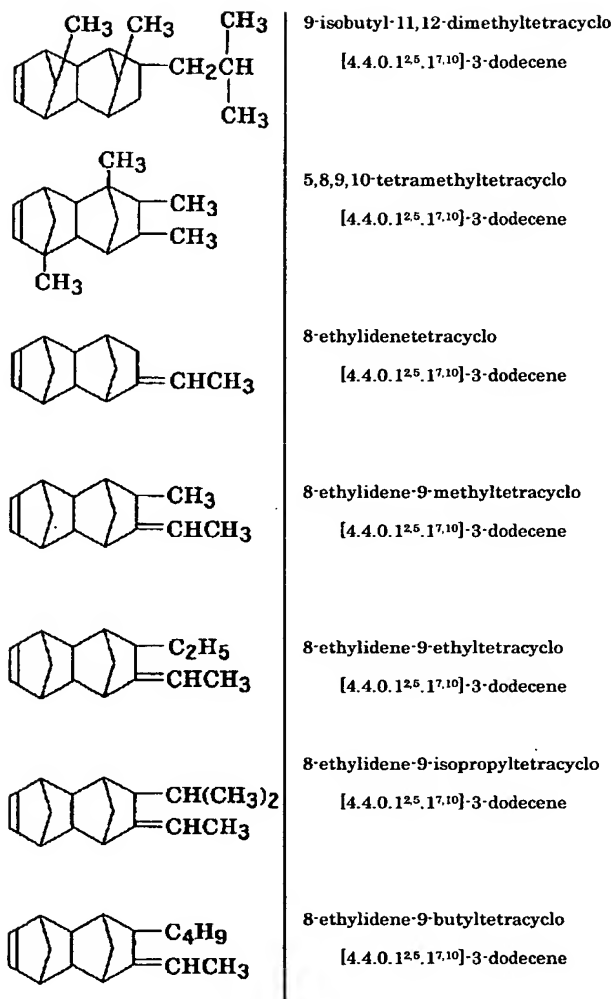


9-ethyl-11,12- dimethyltetracyclo

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene

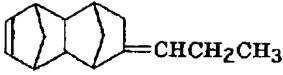
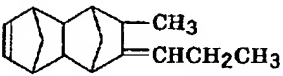
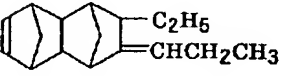
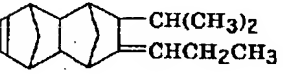
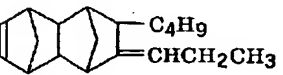
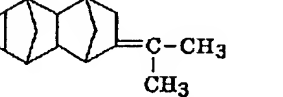
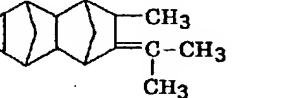
[0029]

[Formula 18]



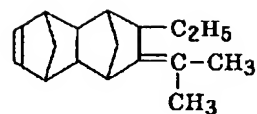
[0030]

[Formula 19]

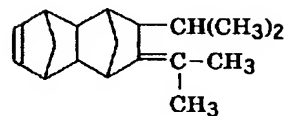
	8-n-propyldenetetra-cyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	8-n-propylidene-9-methyltetra-cyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	8-n-propylidene-9-ethyltetra-cyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	8-n-propylidene-9-isopropyltetra-cyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	8-n-propylidene-9-butyltetra-cyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	8-isopropylidenetetra-cyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene
	8-isopropylidene-9-methyltetra-cyclo tetra-cyclo [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]-3-dodecene

[0031]

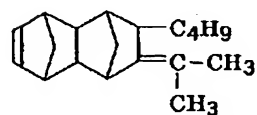
[Formula 20]



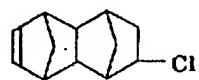
8-isopropylidene-9-ethyltetracyclo
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene



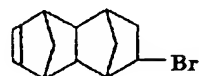
8-isopropylidene-9-isopropyltetracyclo
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene



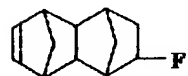
8-isopropylidene-9-butyltetracyclo
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene



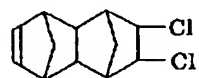
8-chlorotetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene



8-bromotetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene



8-fluorotetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene

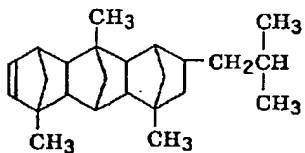
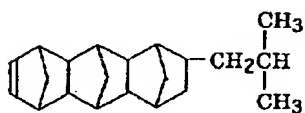
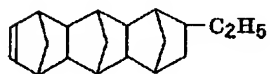
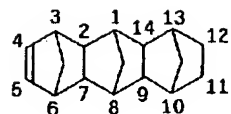


8,9-dichlorotetracyclo
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene

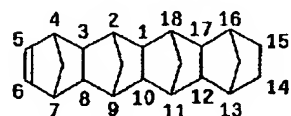
などのテトラシクロ[4.4.0.]

[0032]

[Formula 21]



などのヘキサシクロ[6.6.1.1³.
ヘプタデセン誘導体；



hexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]

-4-heptadecene

hexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]

-4-heptadecene derivatives such as:

12-methyl hexacyclo

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecene

12-ethyl hexacyclo

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecene

12-isobutyl hexacyclo

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecene

1,6,10-trimethyl-12-isobutyl hexacyclo

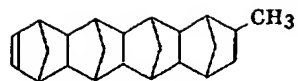
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecene

octacyclo[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,16}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]

-5-docosene

[0033]

[Formula 22]



octacyclo[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}

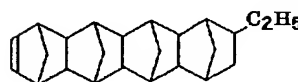
-5-docosene derivatives such as:

15-methyloctacyclo

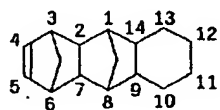
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-docosene

15-ethyloctacyclo

[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-docosene



などのオクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン誘導体；

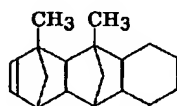


pentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}

-4-hexadecene

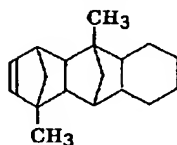
pentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}

-4-hexadecene derivatives such as:



1,3-dimethyl pentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}

-4-hexadecene

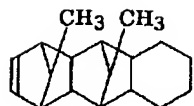


1,6-dimethyl pentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}

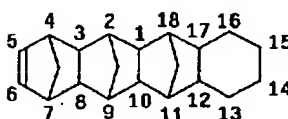
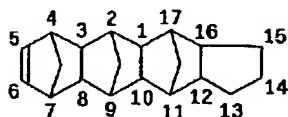
-4-hexadecene

[0034]

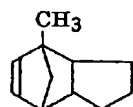
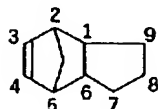
[Formula 23]



などのペンタシクロ[6.6.1.
ヘキサセン誘導体；



などのヘプタシクロ-5-エ
ヘプタシクロ-5-ヘンエイ



15,16-dimethylpentacyclo[6.6.1.1.3.8.0^{2,7}.0^{9,14}]

-4-hexadecene

heptacyclo-5-eicosen derivatives or

heptacyclo-5-heneicosene derivatives such as:

heptacyclo[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0.3.8.0^{12,16}]

-5-eicosen

heptacyclo[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0.3.8.0^{12,17}]

-5-heneicosene

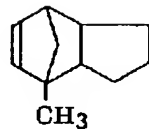
tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decene

tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decene derivatives such as:

2-methyltricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decene

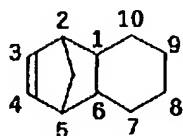
[0035]

[Formula 24]



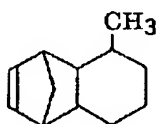
5-methyltricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decene

などのトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]



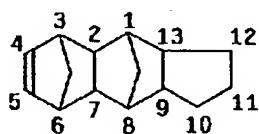
tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-undecene

tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-undecene derivatives
such as:



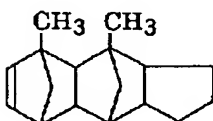
10-methyltricyclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-undecene

などのトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]

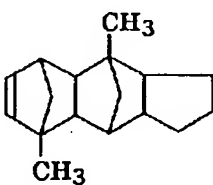


pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecene

pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecene
derivatives such as:



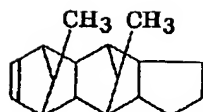
1,3-dimethylpentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecene



1,6-dimethylpentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecene

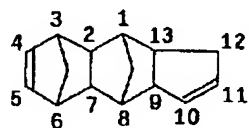
[0036]

[Formula 25]

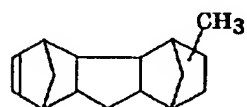
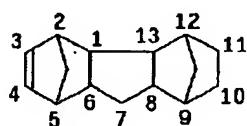


などのペンタシクロ[6.5.1.

ペンタデセン誘導体；

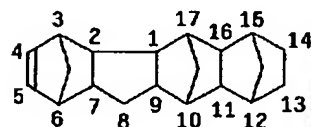


などのジエン化合物；



などのペンタシクロ[7.4.0.

ペンタデセン誘導体；



14,15-dimethylpentacyclo

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecene

diene compounds such as:

pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]

-4-pentadecadiene

pentacyclo[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

-3-pentadecene

pentacyclo[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

-3-pentadecene derivatives such as:

methyl-substitution pentacyclo

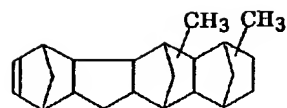
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-pentadecene

heptacyclo[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]

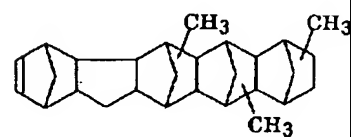
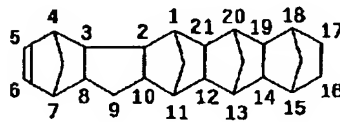
-4-eicosene

[0037]

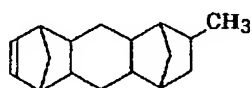
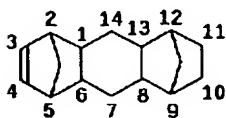
[Formula 26]



などのヘプタシクロ[8.7.0.1^{3,6}
-4-エイコセン誘導体；



などのノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.
0^{12,21}.0^{14,19}]-5-ペンタコセ



heptacyclo[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.

0^{11,16}]-4-eicosene derivatives such as:

dimethyl-substitution heptacyclo

[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]

-4-eicosene

nonacyclo[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.

0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-pentacosene

nonacyclo[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.

0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-pentacosene

derivatives such as:

trimethyl-substitution nonacyclo

[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.

0^{14,19}]-5-pentacosene

pentacyclo[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

-3-hexadecene

pentacyclo[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

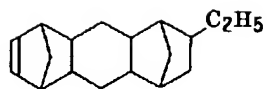
-3-hexadecene derivatives such as:

11-methylpentacyclo

[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-hexadecene

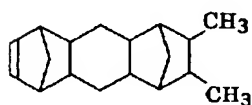
[0038]

[Formula 27]



11-ethyl-pentacyclo

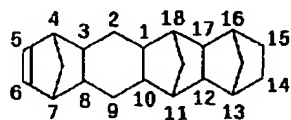
[8.4.0.1^{2,5},1^{9,12},0^{8,13}]-3-hexadecene



10,11-dimethyl-pentacyclo

[8.4.0.1^{2,5},1^{9,12},0^{8,13}]-3-hexadecene

などのペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5},1^{9,12},0^{8,13}]-3-ヘキサデセン誘導体；

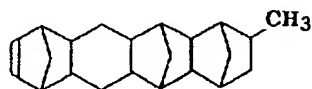


heptacyclo[8.8.0.1^{4,7},1^{11,16},1^{13,16},0^{3,8},0^{12,17}]

-5-heneicosene

heptacyclo[8.8.0.1^{4,7},1^{11,16},1^{13,16},0^{3,8},0^{12,17}]

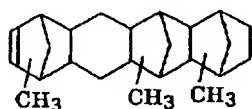
-5-heneicosene derivatives such as:



15-methyl-heptacyclo

[8.8.0.1^{4,7},1^{11,16},1^{13,16},0^{3,8},0^{12,17}]

-5-heneicosene



trimethyl-heptacyclo

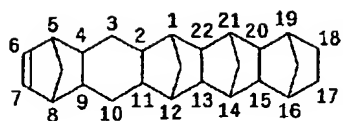
[8.8.0.1^{4,7},1^{11,16},1^{13,16},0^{3,8},0^{12,17}]

-5-heneicosene

などのヘプタシクロ[8.8.0.1^{4,7},1^{11,16},1^{13,16},0^{3,8},0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン誘導体；

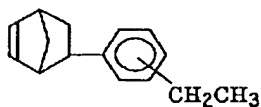
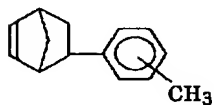
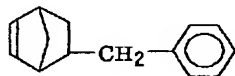
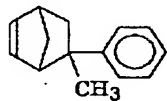
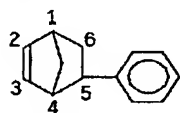
[0039]

[Formula 28]



などのノナシクロ[10.10.1.1^{5,8},0^{13,22}.0^{15,20}]-6-ヘキサコセ

そしてさらには、



nonacyclo

[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]

-6-hexacosene derivatives such as

nonacyclo

[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]

-6-hexacosene; and

compounds in which cyclopentadiene is

further added in the following:

5-phenyl-bicyclo[2.2.1]hepto-2-ene

5-methyl-5-phenyl-bicyclo[2.2.1]hepto-2-ene

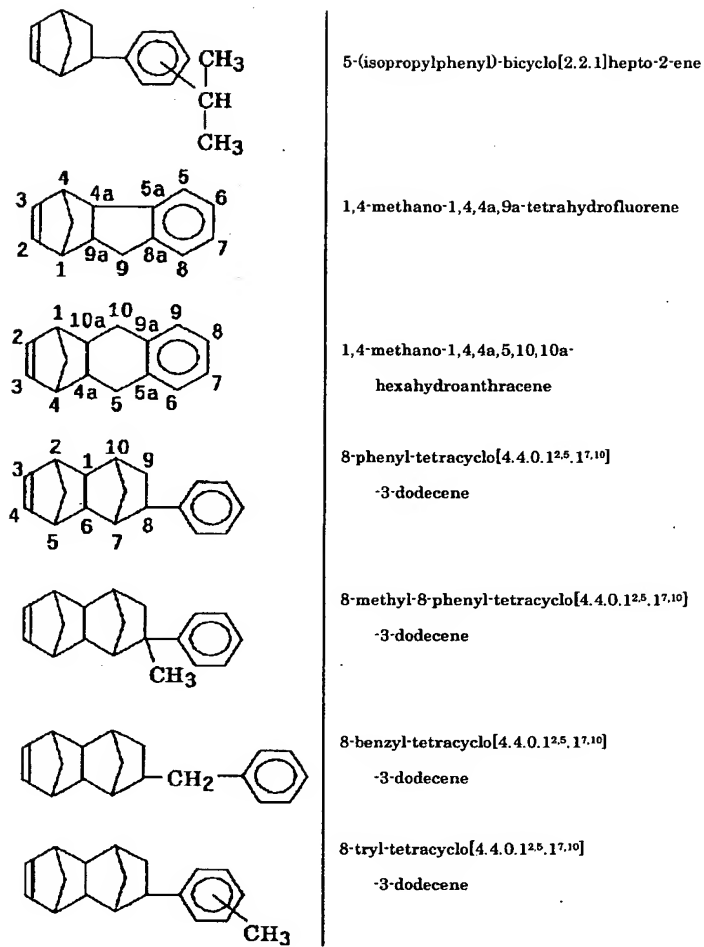
5-benzyl-5-phenyl-bicyclo[2.2.1]hepto-2-ene

5-tryl-5-phenyl-bicyclo[2.2.1]hepto-2-ene

5-(ethylphenyl)-5-phenyl-bicyclo
[2.2.1]hepto-2-ene

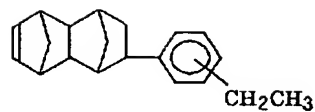
[0040]

[Formula 29]

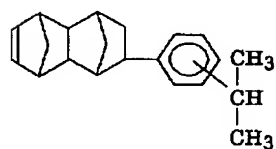


[0041]

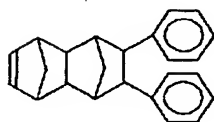
[Formula 30]



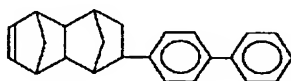
8-(ethylphenyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-dodecene



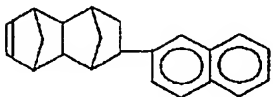
8-(isopropylphenyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-dodecene



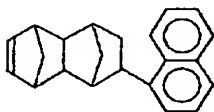
8,9-diphenyl-tetracyclo
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene



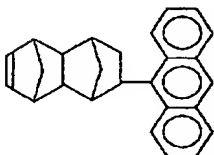
8-(biphenyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-dodecene



8-(β-naphthyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-dodecene



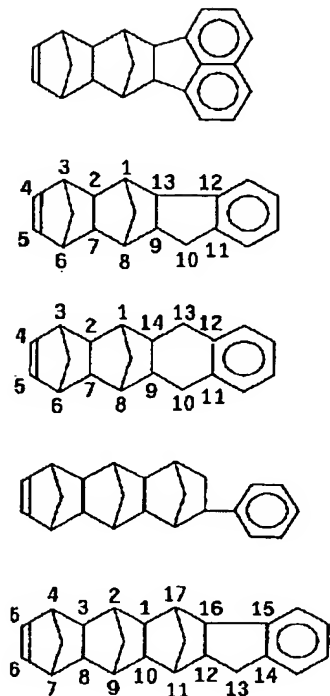
8-(α-naphthyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-dodecene



8-(anthracenyl)-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-dodecene

[0042]

[Formula 31]



compositions in which cyclopentadiene is further
added in (cyclopentadiene-acenaphthylene
adduct)

11,12-benzo-pentacyclo[6.5.1.1.3.6.0.2.7.0.9.13]

-4-pentadecene

11,12-benzo-pentacyclo[6.6.1.1.3.6.0.2.7.0.9.14]

-4-hexadecene

11-phenyl-hexacyclo[6.6.1.1.3.6.1.10.13.0.2.7.0.9.14]

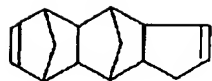
-4-heptadecene

14,15-heptacyclo[8.7.0.1.2.9.1.4.7.1.11.17.0.3.8.0.12.16]

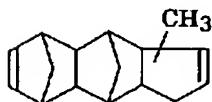
-5-eicosen

[0043]

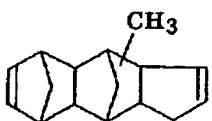
[Formula 32]



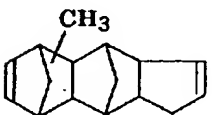
pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4,11-pentadecadiene



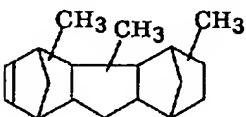
methyl-substitution pentacyclo
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,11-pentadecadiene



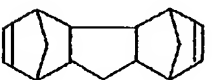
methyl-substitution pentacyclo
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,11-pentadecadiene



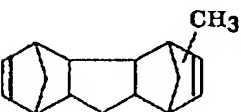
methyl-substitution pentacyclo
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,11-pentadecadiene



trimethyl-substitution pentacyclo
[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]-3-pentadecene



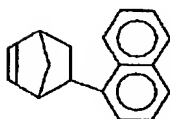
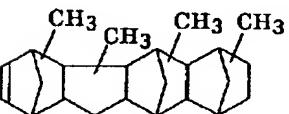
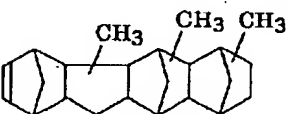
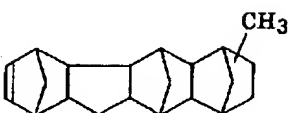
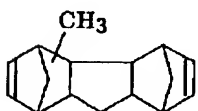
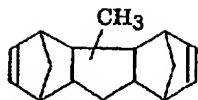
pentacyclo[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]
-3,10-pentadecadiene



methyl-substitution pentacyclo
[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]-3,10-pentadecadiene

[0044]

[Formula 33]



methyl-substitution

pentacyclo[4.7.0.1^{2,6}.0^{8,13}.1^{9,12}]

-3,10-pentadecadiene

methyl-substitution

pentacyclo[4.7.0.1^{2,6}.0^{8,13}.1^{9,12}]

-3,10-pentadecadiene

methyl-substitution

heptacyclo[7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}]

-4-eicosen

trimethyl-substitution

heptacyclo[7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}]

-4-eicosen

tetramethyl-substitution

heptacyclo[7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}]

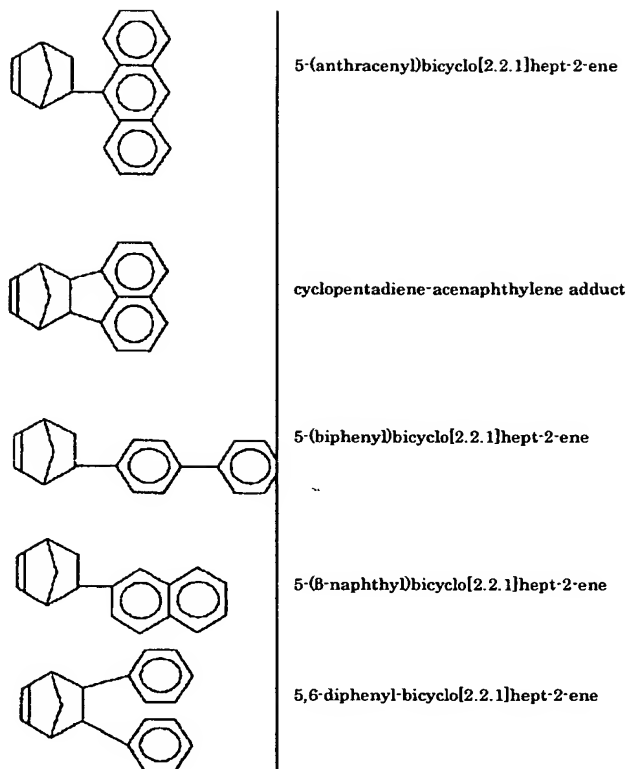
-4-eicosen

5-(α -naphthyl)bicyclo

[2.2.1]hept-2-ene

[0045]

[Formula 34]



[0046] The cyclic olefins represented by formula [1] or [2] can be manufactured by a Diels-Alder reaction with olefins having a structure corresponding to cyclopentadienes. These cyclic olefins may be used alone or in combination including two or more of the foregoing.

[0047] The cyclic olefin resins (a-1)-(a-3) used in the present invention can be manufactured using cyclic olefin represented by formula [1] or [2] according to the methods suggested by the applicants in, for example, Japanese Patent Application Publication Nos. 60-168708, 61-120816, 61-115912, 61-115916, 61-271308, 61-272216, 62-252406, 62-252407, 64-106, 1-156308, and 1-197511. Here the conditions may be appropriately selected.

[0048] (a-1) Ethylene/cyclic olefin random copolymer

The (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer used as (A1) cyclic olefin

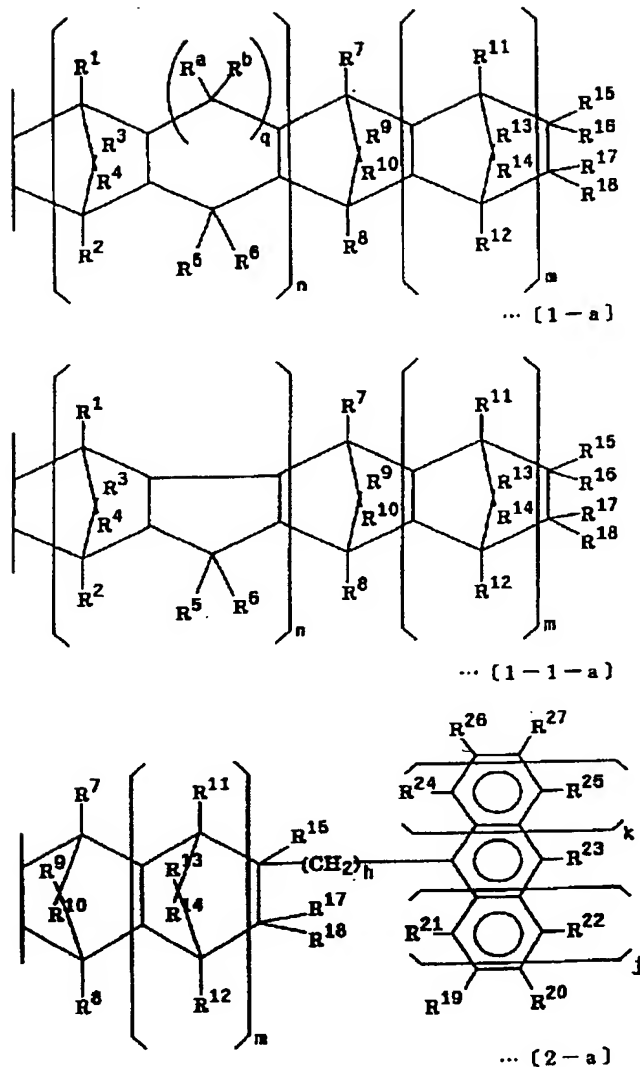
resin in the present invention is usually such that the constituent unit derived from ethylene is 52-90 mol%, preferably 55-80 mol%, and the constituent unit derived from cyclic olefin is 10-48 mol%, preferably 20-45 mol%. The composition of ethylene and the composition of cyclic olefin are measured using ^{13}C -NMR.

[0049] In this (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer, the above-described constituent unit derived from ethylene and constituent unit derived from cyclic olefin are bonded in a random array, thereby substantially constituting a linear structure. The fact that this copolymer is substantially linear and does not substantially have a gelled crosslinked structure can be confirmed from the fact that this copolymer dissolves in an organic solvent and does not contain insoluble matter. For example, this can be confirmed from the fact that when measuring the limiting viscosity $[\eta]$ described below, the copolymer completely dissolves in decalin at 135°C.

[0050] In (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer used in the present invention, at least part of the constituent unit derived from cyclic olefin represented by the above-described formula [1] or [2] is considered to have the structure represented by the following structural formula [1-a] or [2-a]. Further, at least part of cyclic olefin represented by formula [1-1] is considered to have the structure represented by formula [1-1-a].

[0051]

[Formula 35]



In formula [1-a] and [1-1-a], those indicated by n, m, q, R¹-R¹⁸, and R^a-R^b are the same as those indicated by n, m, q, R¹-R¹⁸, and R^a-R^b, respectively, in formula [1]. In formula [2-a], those indicated by m, h, j, k, R⁷-R¹⁵, and R¹⁷-R²⁷ are the same as those indicated by m, h, j, k, R⁷-R¹⁵, and R¹⁷-R²⁷ in formula [2].

[0052] In addition, (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer used in the present invention may suitably contain a constituent unit derived from another copolymerizable monomer, without departing from the present

invention. As such another monomer, olefins that are not ethylene or cyclic, norbornenes, and non-conjugated dienes can be exemplified. Specifically, α -olefins with 3-20 carbon atoms such as 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, and 1-eicosene; cyclo olefins such as cyclobutene, cyclopentene, cyclohexene, 3,4-dimethylcyclopentene, 3-methylcyclohexene, 2-(2-methylbutyl)-1-cyclohexene, cyclooctene, and 3a,5,6,7a-tetrahydro-4,7-methano-1H-indene; norbornenes such as 2-norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, 5-isopropyl-2-norbornene, 5-n-butyl-2-norbornene, 5-isobutyl-2-norbornene, 5,6-dimethyl-2-norbornene, 5-chloro-2-norbornene, and 5-fluoro-2-norbornene; and non-conjugated dienes such as 1,4-hexadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 1,7-octadiene, dicyclopentadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, and 5-vinyl-2-norbornene can be exemplified.

[0053] These monomers may be used alone or in combination including two or more of the foregoing. In (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer used in the present invention, the constituent unit derived from the above-described monomer(s) may be contained usually at 20 mol% or lower, preferably at 10 mol% or lower.

[0054] (a-1) Ethylene/cyclic olefin random copolymer used in the present invention can be manufactured using ethylene and cyclic olefin represented by formula [1] or [2] by the methods disclosed in the above-mentioned publications. Preferably among these, the ethylene/cyclic olefin random copolymer is manufactured by carrying out copolymerization using a hydrocarbon solvent, and as a catalyst, a vanadium catalyst formed of a vanadium compound that is soluble in the hydrocarbon solvent and of an

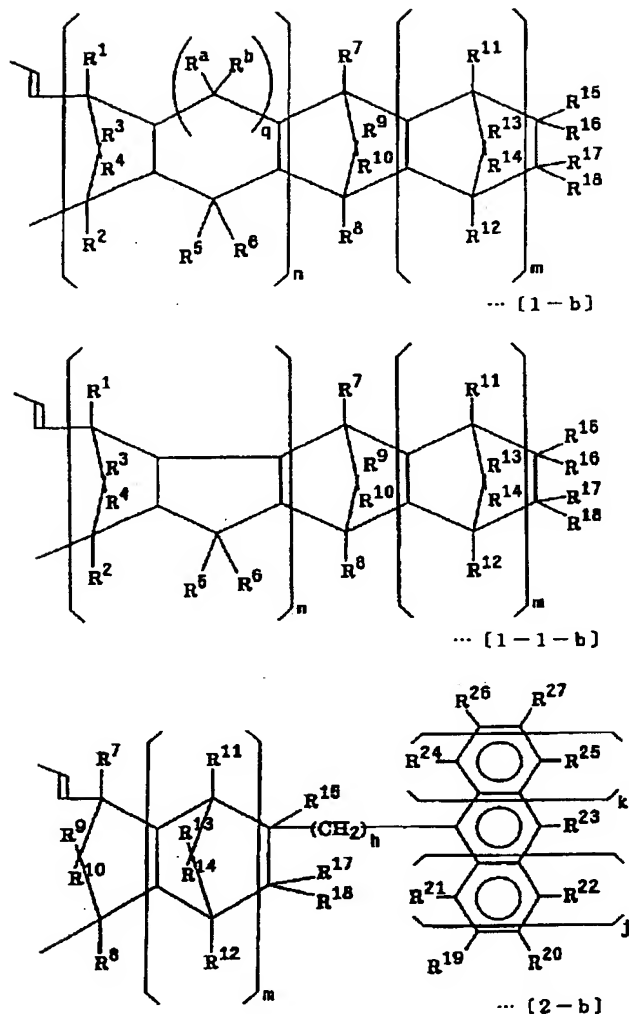
organic aluminum compound; a titanium catalyst formed of a titanium compound and an organic aluminum compound; or a zirconium catalyst formed of aluminoxane and a zirconium complex with, as a ligand, a multidentate compound in which at least two conjugated cycloalkadienyl groups are bonded via a lower alkylene group.

[0055] (a-2) Ring-opened (co)polymer of cyclic olefin

(a-2) Ring-opened (co)polymer of cyclic olefin used in the present invention is formed of the constituent unit derived from cyclic olefin represented by the above formula [1] or [2], and at least part of the constituent unit is considered to have a structure represented by the following formula [1-b] or [2-b]. Further, at least part of cyclic olefin represented by formula [1-1] is considered to have the structure represented by formula [1-1-b].

[0056]

[Formula 36]



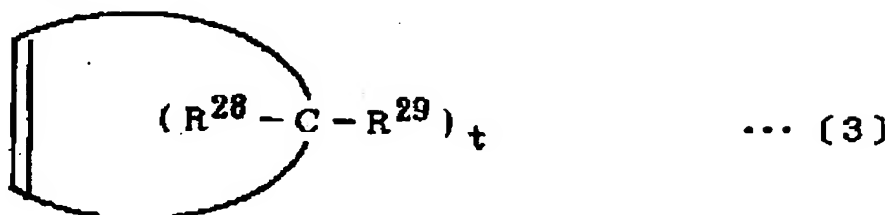
In formula [1-b] and [1-1-b], those indicated by n, m, q, R¹-R¹⁸, and R^a-R^b are the same as those indicated by n, m, q, R¹-R¹⁸, and R^a-R^b, respectively, in formula [1]. In formula [2-b], those indicated by m, h, j, k, R⁷-R¹⁵, and R¹⁷-R²⁷ are the same as those indicated by m, h, j, k, R⁷-R¹⁵, and R¹⁷-R²⁷ in formula [2].

[0057] Although in the ring-opened (co)polymer of cyclic olefin (a-2) the cyclic olefin is an essential component, another copolymerizable unsaturated monomer may be suitably contained, without departing from the present invention. As an unsaturated monomer that may arbitrarily be

copolymerized, cyclic olefin represented by the following formula [3] can be exemplified.

[0058]

[Formula 37]



In the above formula [3], R^{28} and R^{29} are a hydrogen atom, a hydrocarbon group, or a halogen atom, and may be the same or different. Further, t is an integer of 2 or greater, and when R^{28} and R^{29} are repeated a plurality of times, they may respectively be the same or different.

[0059] As a monomer component represented by the above formula [3], cyclobutene, cyclopentene, cyclohexene, cycloheptene, cyclooctene, cyclononene, cyclodecene, methylcyclopentene, methylcyclohexene, methylcycloheptene, methylcyclooctene, methylcyclononene, methylcyclodecene, ethylcyclopentene, ethylcyclobutene, ethylcyclooctene, dimethylcyclopentene, dimethylcyclohexene, dimethylcycloheptene, dimethylcyclooctene, trimethylcyclodecene, and 2-(2-methylbutyl)-1-cyclohexene can be exemplified.

[0060] As an unsaturated monomer that may arbitrarily be copolymerized other than the above-described formula [3], specifically, cyclic olefins such as 2,3,3a,7a-tetrahydro-4,7-methano-1H-indene and 3a,5,6,7a-tetrahydro-4,7-methano-1H-indene can be exemplified. These unsaturated monomers that may arbitrarily be copolymerized may be used alone or in combination, and are usually used at less than 50 mol% against 100 mol% of the ring-opened (co)polymer of cyclic olefin (a-2).

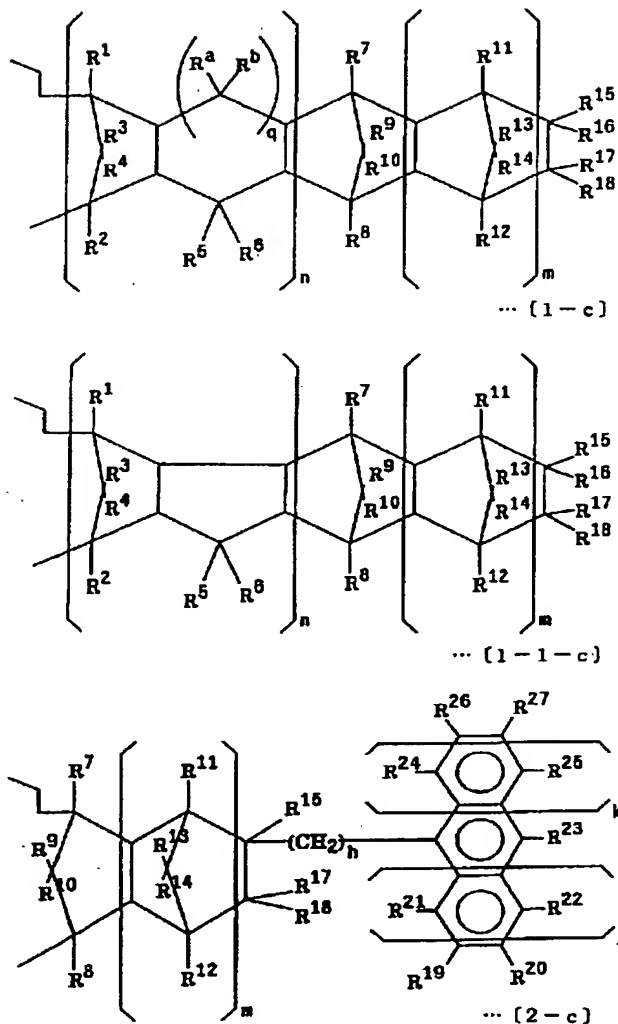
[0061] Such a ring-opened (co)polymer can be manufactured by the methods disclosed in the above-described publications. Specifically, the ring-opened (co)polymer can be manufactured by polymerizing or copolymerizing the

cyclic olefin represented by the above formula [1] or [2] in the presence of a ring-opened polymerization catalyst. As the ring-opened polymerization catalyst, such a catalyst may be used that is formed of: a halide of a metal selected from the group consisting of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, and platinum; nitrate or an acetylacetonate compound; and a reducing agent, or that is formed of: an acetylacetonate compound or a halide of a metal selected from the group consisting of titanium, palladium, zirconium, and molybdenum; and an organic aluminum compound.

[0062] A hydrogenated product of (a-2) ring-opened (co)polymer used in the present invention can be obtained by, in the presence of a conventional hydrogenated catalyst, hydrogenating (a-2) ring-opened (co)polymer obtained in the above-described manner. In this hydrogenated product of (a-2) ring-opened (co)polymer, at least part of the constituent unit derived from cyclic olefin represented by the above-described formula [1] or [2] is considered to have the structure represented by the following structural formula [1-c] or [2-c]. Further, at least part of cyclic olefin represented by formula [1-1] is considered to have the structure represented by formula [1-1-c].

[0063]

[Formula 38]



In formula [1-c] and [1-1-c], those indicated by n, m, q, R¹-R¹⁸, and R^a-R^b are the same as those indicated by n, m, q, R¹-R¹⁸, and R^a-R^b, respectively, in formula [1]. In formula [2-b], those indicated by m, h, j, k, R⁷-R¹⁵, and R¹⁷-R²⁷ are the same as those indicated by m, h, j, k, R⁷-R¹⁵, and R¹⁷-R²⁷ in formula [2].

[0064] (a-3) Graft-modified product

A graft-modified product (a-3) used in the present invention is obtained by, using a modifying agent, graft modification of the above-described (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer, or (a-2) ring-opened (co)polymer of

cyclic olefin or part of a hydrogenated product thereof.

[0065] As a modifying agent, unsaturated carboxylic acid such as maleic anhydride, or an acid anhydride of the foregoing, or a derivative of unsaturated carboxylic acid such as alkyl ester can be exemplified. In (a-3) graft-modified product used in the present invention, the proportion of the constituent unit derived from the modifying agent is usually 10 mol% or lower.

[0066] Such (a-3) graft-modified product can be manufactured by graft modification of (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer, or (a-2) ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or part of a hydrogenated product thereof, after adding a modifying agent therein in order to secure a desired modification rate. Alternatively, (a-3) graft-modified product can be manufactured by preparing in advance a modified product having a high modification rate, and then mixing this modified product and unmodified cyclic olefin resin.

[0067] (A1) Cyclic olefin resin used in the present invention is selected from the group consisting of the above-described (a-1), (a-2), and (a-3), or may be a combination of two or more of the foregoing. Among these, in the present invention, as (A1) cyclic olefin resin, ethylene/cyclic olefin random copolymer is preferably used.

[0068] The polyolefinic multilayered laminate according to the present invention may be a laminate of a first layer formed of the above-described cyclic olefin resin (A1) and a second layer formed of (B) olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer, described later. The first layer formed of cyclic olefin resin (A1) may be formed of a cyclic olefin resin composition (A2).

[0069] Specifically, the first layer formed of a cyclic olefin resin composition is formed of a cyclic olefin resin composition formed of: at least one cyclic olefin resin selected from the group consisting of (a-1) ethylene/cyclic olefin random copolymer, (a-2) ring-opened (co)polymer of cyclic olefin or part of a

hydrogenated product thereof, and (a-3) graft-modified product; and (b) polyolefin.

[0070] As (b) polyolefin, a (co)polymer of α -olefin with 2-20 carbon atoms is usually used. Specifically, as α -olefin with 2-20 carbon atoms, ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, and 1-eicosene can be exemplified.

[0071] (b) Polyolefin used in the present invention may be a single polymer of the above-described α -olefin or a copolymer of two or more α -olefins. Further, (b) polyolefin may have another monomer such as norbornene and non-conjugated diene copolymerized with the above-described α -olefin, without departing from the present invention. As another monomer, cycloolefins such as cyclobutene, cyclopentene, cyclohexene, 3,4-dimethylcyclopentene, 3-methylcyclohexene, 2-(2-methylbutyl)-1-cyclohexene, cyclooctene, and 3a,5,6,7a-tetrahydro-4,7-methano-1H-indene; norbornenes such as 2-norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, 5-isopropyl-2-norbornene, 5-n-butyl-2-norbornene, 5-isobutyl-2-norbornene, 5,6-dimethyl-2-norbornene, 5-chloro-2-norbornene, and 5-fluoro-2-norbornene; and non-conjugated dienes such as 1,4-hexadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 1,7-octadiene, dicyclopentadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, and 5-vinyl-2-norbornene can be exemplified.

[0072] These monomers may be used alone or in combination of two or more of the foregoing. In particular, in the present invention, (b) polyolefin is preferably polyethylene or polypropylene. When (b) polyolefin is polyethylene, the polyethylene may be a single polymer of ethylene or a

copolymer of ethylene and another α -olefin.

[0073] When (b) polyolefin is polyethylene, it is preferable to use a single polymer of ethylene or a copolymer of ethylene and another α -olefin with an ethylene content of 60 mol% or higher, preferably 70 mol% or higher. This copolymer preferably has a density of 0.830 g/cm³ or greater, preferably 0.87-0.94 g/cm³, a 190°C melt flow rate of 0.01-100 g/10min., preferably 0.03-50 g/10min., and a Vicat softening point of 50-140°C, preferably 80-130°C.

[0074] Another α -olefin that may be copolymerized with ethylene may have 3-14 carbon atoms, preferably 3-10 carbon atoms, examples including 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, and 1-tetradecene.

[0075] When (b) polyolefin is polypropylene, the polypropylene may be a single polymer of propylene or a copolymer of propylene and another α -olefin. When (b) polyolefin is polypropylene, it is preferable to use a single polymer of propylene or a copolymer of propylene and another α -olefin with a propylene content of 70 mol% or higher, preferably 80 mol% or higher. This copolymer preferably has a density of 0.85 g/cm³ or greater, preferably 0.89-0.91 g/cm³, a 230°C melt flow rate of 0.01-100 g/10min., preferably 0.05-50 g/10min., and a Vicat softening point of 100-170°C, preferably 110-160°C.

[0076] Another α -olefin that may be copolymerized with propylene may have 2-14 carbon atoms, preferably 2-10 carbon atoms, examples including (excluding propylene) ethylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, and 1-tetradecene.

[0077] Further, this (b) polyolefin may be a graft-modified product. As a modifying agent used here, unsaturated carboxylic acid such as maleic anhydride, or an acid anhydride of the foregoing, or a derivative of unsaturated carboxylic acid such as alkyl ester can be exemplified. When this (b) polyolefin is a graft-modified product, the proportion of the constituent unit derived from the modifying agent in this (b) polyolefin is usually 10 mol% or lower.

[0078] Such a graft-modified product can be manufactured by graft modification of polyolefin after adding a modifying agent therein in order to secure a desired modification rate. Alternatively, such a graft-modified product can be manufactured by preparing in advance a modified product having a high modification rate, and then mixing this modified product and unmodified polyolefin.

[0079] The proportion of the cyclic olefin resin (A1) in the cyclic olefin resin composition (A2) is usually 50 weight% or higher, preferably 60-99 weight%, and the proportion of (b) polyolefin is usually lower than 50 weight%, preferably 1-40 weight%.

[0080] In (A) cyclic olefin resin or cyclic olefin resin composition used in the present invention, a component other than the above-described (a-1)-(a-3) and (b) may be contained without departing from the present invention. Examples of another component include a rubber component for improving impact strength, other resin components, a heat stabilizer, a weather-stabilizing agent, a light-stabilizing agent, an antistatic agent, a slipping agent, an anti-blocking agent, an anti-fog agent, a nucleating agent, a lubricant, a dye that absorbs light of a particular wavelength, a pigment, natural oil, synthetic oil, wax, and an optically transparent filler. The proportion of these other components is preferably lower than 50 weight % of the total weight of the cyclic olefin resin (A1) and the other components, or of the total weight of the cyclic olefin resin (A1), polyolefin (b), and the other components.

[0081] For example, a stabilizer that may be contained as an arbitrary component, phenol antioxidants such as tetrakis[methylene-3(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]methane, 8-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate alkyl ester, 2,2'-oxamidebis[ethyl-3(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; fatty acid metal salt such as fatty acid calcium including zinc stearate, calcium stearate, and calcium 12-hydroxystearate; and fatty acid ester of polyhydric alcohol can be exemplified.

[0082] These may be contained alone or in combination such as the combination of tetrakis[methylene-3(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]methane, zinc stearate, and glycerol monostearate. In particular, in the present invention, a phenol antioxidant and fatty acid ester of polyhydric alcohol are preferably used in combination, examples of such fatty acid ester of polyhydric alcohol including polyhydric alcohol fatty acid ester in which part of the alcoholic hydroxyl group of polyhydric alcohol of trivalency or more is esterified.

[0083] As such fatty acid ester of polyhydric alcohol, glycerine fatty acid ester such as glycerol monostearate, glycerol monolaurate, glycerol monomyristate, glycerol monopalmitate, glycerol distearate, and glycerol dilaurate; fatty acid ester of pentaerythritol such as pentaerythritol monostearate, pentaerythritol monolaurate, pentaerythritol distearate, and pentaerythritol tristearate can be exemplified. These may be used alone or in combination.

[0084] A phenol antioxidant is preferably used at less than 10 parts by weight, preferably less than 5 parts by weight, and more preferably 2 parts by weight of the total 100 parts by weight of the essential components. Fatty acid ester of polyhydric alcohol is preferably used at less than 10 parts by weight, preferably 5 parts by weight of the total 100 parts by weight of the essential components.

[0085] To manufacture the cyclic olefin resin composition (A2) from the

cyclic olefin resin (A1) and (b) polyolefin, a well known mixture method may be employed. Examples include such a method that mixture is carried out using a Henschel mixer, a V-blender, a ribbon blender, or a tumbler blender, and such a method that after mixture, melting and kneading is carried out using a single screw extruder, a twin screw extruder, or a kneader, and then grain forming or crushing is carried out.

[0086] (B) Olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer
Next, olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer that is the forming material of the second layer of the multilayered laminate according to the present invention will be described. (B) Olefin (co)polymer used here is usually α -olefin (co)polymer with 2-20 carbon atoms.

[0087] Specifically, as α -olefin (co)polymer with 2-20 carbon atoms, ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, and 1-eicosene can be exemplified.

[0088] (B) Olefin (co)polymer used in the present invention may be a single polymer of the above-described α -olefin or a copolymer of two or more α -olefins. Further, in this (B) olefin (co)polymer, an unsaturated-group-containing polar monomer may be copolymerized.

[0089] As an unsaturated-group-containing polar monomer that may be copolymerized with the above-described α -olefin, vinyl acetate; acrylic ester or methacrylic ester with 1-8 carbon atoms, preferably 1-4 alkyl groups, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, and ethyl methacrylate; acrylic acid, methacrylic acid, glycidyl acrylate, and glycidyl methacrylate can be exemplified.

[0090] Further, (B) olefin (co)polymer may have another monomer such as norbornene and non-conjugated diene copolymerized with the

above-described α -olefin, without departing from the present invention. As another monomer, cycloolefins such as cyclobutene, cyclopentene, cyclohexene, 3,4-dimethylcyclopentene, 3-methylcyclohexene, 2-(2-methylbutyl)-1-cyclohexene, cyclooctene, and 3a,5,6,7a-tetrahydro-4,7-methano-1H-indene; norbornenes such as 2-norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, 5-isopropyl-2-norbornene, 5-n-butyl-2-norbornene, 5-isobutyl-2-norbornene, 5,6-dimethyl-2-norbornene, 5-chloro-2-norbornene, and 5-fluoro-2-norbornene; and non-conjugated dienes such as 1,4-hexadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 1,7-octadiene, dicyclopentadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, and 5-vinyl-2-norbornene can be exemplified.

[0091] These monomers may be used alone or in combination of two or more of the foregoing. In particular, in the present invention, (B) olefin (co)polymer is preferably polyethylene or polypropylene. When (B) olefin (co)polymer is polyethylene, the polyethylene may be a single polymer of ethylene or a copolymer of ethylene and another α -olefin and/or an unsaturated-group-containing polar monomer.

[0092] When (B) olefin (co)polymer is polyethylene, it is preferable to use a single polymer of ethylene or a copolymer of ethylene and another α -olefin with an ethylene content of 80 mol% or higher, preferably 90 mol% or higher. This copolymer preferably has a density of 0.89-0.98 g/cm³, preferably 0.90-0.94 g/cm³. The copolymer preferably has such physical properties as a 190°C melt flow rate of 0.05-100 g/10min., preferably 0.5-50 g/10min., and a Vicat softening point of 70-120°C, preferably 75-110°C.

[0093] Another α -olefin that can be copolymerized with ethylene can have 3-14 carbon atoms, preferably 3-10 carbon atoms, examples including 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene,

3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, and 1-tetradecene.

[0094] When (B) olefin (co)polymer is polypropylene, the polypropylene may be a single polymer of propylene or a copolymer of propylene and another α -olefin and/or an unsaturated-group-containing polar monomer. When (B) polyolefin is polypropylene, it is preferable to use a single polymer of propylene or a copolymer of propylene and another α -olefin with a propylene content of 70 mol% or higher, preferably 80 mol% or higher. This copolymer preferably has a melting point (T_m) of 120-170°C, preferably 120-145°C, a density of 0.83 g/cm³ or greater, preferably 0.89-0.92 g/cm³, a 190°C melt flow rate of 0.01-100 g/10min., preferably 0.05-50 g/10min., and a Vicat softening point of 100-170°C, preferably 110-160°C.

[0095] Another α -olefin that may be copolymerized with propylene may have 2-14 carbon atoms, preferably 2-10 carbon atoms, examples including (excluding propylene) ethylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, and 1-tetradecene.

[0096] The composition containing the olefin (co)polymer (B) is such that another component is contained in the olefin (co)polymer (B). Examples of another component include a rubber component, other resin components, a heat stabilizer, a weather-stabilizing agent, a light-stabilizing agent, an antistatic agent, a slipping agent, an anti-blocking agent, an anti-fog agent, a nucleating agent, a lubricant, a dye that absorbs light of a particular wavelength, a pigment, natural oil, synthetic oil, wax, and an optically transparent filler. A composition (B) containing the olefin (co)polymer (B) and a rubber component is preferable in improving impact strength.

[0097] While there is no limitation to a rubber component, examples include copolymers of ethylene and other α -olefins such as EPR (Ethylene Propylene Rubber) and EBR (Ethylene Butene Rubber), and ethylene- α -olefin-diene

terpolymers such as EPDM (Ethylene-Propylene-Diene Methylene-linkage) and EBDM (Ethylene-Butene-Diene Methylene-linkage). The proportion of another component is preferably lower than 50 weight % of the composition containing the olefin (co)polymer (B) and the other component, preferably 1-40 weight %, and particularly preferably 1-20 weight %.

[0098] The polyolefinic multilayered laminate according to the present invention is a laminate of: a sheet of a film layer formed of the above-described (A) cyclic olefin resin and a cyclic olefin resin composition, or of a composition containing the foregoing and another component that may be contained as necessary; and a sheet or a film layer formed of the above-described (B) olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer.

[0099] The lamination may be in any arbitrary configuration such as olefin (co)polymer (composition) (B) layer/ cyclic olefin resin (composition) (A) layer/ olefin (co)polymer (composition) (B) layer; cyclic olefin resin (composition) (A) layer/ olefin (co)polymer (composition) (B) layer/ cyclic olefin resin (composition) (A) layer; and olefin (co)polymer (composition) (B) layer/ cyclic olefin resin (composition) (A) layer.

[0100] In this polyolefinic multilayered laminate according to the present invention, the thicknesses of the cyclic olefin resin (composition) (A) layer and the olefin (co)polymer (composition) (B) layer may be set in a manner that takes into account applications of the multilayered laminate of the present invention. In a usual case, the thickness of the cyclic olefin resin (composition) (A) layer is in the range 1 μ m-10 mm, and the thickness of the olefin (co)polymer (composition) (B) layer is in the range 1 μ m-10 mm. The entire thickness of the polyolefinic multilayered laminate of the present invention is usually in the range 2 μ m-20 mm within which the thickness varies depending on applications of the laminate and the number of the layers to be laminated.

[0101] The above-described the cyclic olefin resin (composition) (A) layer and

the olefin (co)polymer (composition) (B) layer may be laminated by a conventional molding method of a multilayered laminate, such as coextrusion molding methods including the multilayer T-die method, multiplayer inflation method, and extruding lamination method, and wet or dry lamination method, multilayer blow method, two-color molding method, sandwich molding method, and stamping molding method.

[0102] When directly laminating the cyclic olefin resin (composition) (A) layer and the olefin (co)polymer (composition) (B) layer, depending on applications, the strength of adhesion may be insufficient. In this case, when adhering the cyclic olefin resin (composition) (A) layer and the olefin (co)polymer (composition) (B) layer, these layers are preferably adhered using, as a third layer, an adhesive layer (also referred to as (C) layer).

[0103] As an adhesive that may be used in this case in the present invention, (C) low-crystalline or amorphous soft copolymer or a soft copolymer composition containing the soft copolymer can be exemplified. The low-crystalline or amorphous soft copolymer used here is an adhesive resin composition containing modified polyolefin or unsaturated polyolefin. The modified polyolefin is manufactured from such an ethylene/ α -olefin random copolymer that the melt flow rate (MFR) measured according to ASTM D1238L is usually in the range 0.1-50 g/10min., preferably 0.2-20 g/10min, the density is usually in the range 0.850-0.900 g/cm³, preferably 0.855-0.895 g/cm³, the ethylene content is in the range 30-95 mol%, preferably 40-92 mol%, and the crystallinity measured by the X-ray diffraction method is usually 20% or lower, preferably 30% or lower.

[0104] As the α -olefin constituting the ethylene or α -olefin random copolymer, α -olefin with 3-20 carbon atoms is usually used. As such α -olefin, propylene, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-tetradecene, and 1-octadecene can be exemplified. These α -olefins can be copolymerized alone or in combination.

[0105] As described above, this ethylene or α -olefin random copolymer is

low-crystalline or amorphous polyolefin, and the melting point of the copolymer when measured according to ASTM D 3418 is usually 100°C or lower. In the present invention, as an adhesive, the above-described low-crystalline or amorphous soft copolymer can be used alone or made into a composition by adding an adhesion imparting agent in the low-crystalline or amorphous soft copolymer.

[0106] That is, in this low-crystalline or amorphous soft copolymer, alicyclic hydrocarbon resin in which aliphatic hydrocarbon resin and/or aromatic hydrocarbon resin is hydrogenated can be contained. Although such resin is an adhesive, it does not have a polar group and therefore is compatible with the above-described low-molecular-weight or amorphous soft copolymer. In particular, it is preferable to use such alicyclic hydrocarbon resin that the softening point measured by the ring and ball method is in the range 105-150°C, preferably 110-140°C, and the hydrogenation percentage of the aromatic group is 80% or higher, preferably 85% or higher. When using a soft copolymer compound as an adhesive, the above-described ethylene/olefin copolymer is used at 60-98 weight%, and the aliphatic hydrocarbon resin and/or alicyclic hydrocarbon resin is used at 2-40 weight%.

[0107] Further, the low-crystalline or amorphous soft copolymer may be modified, entirely or partly, by unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof. It is also possible to contain modified polyethylene in the low-crystalline or amorphous soft copolymer. This modified polyethylene is such modified polyethylene that the graft amount of the unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof is 0.01-0.1 weight%, preferably 0.1-5 weight%, the density is in the range 0.920-0.98 g/cm³, preferably 0.905-0.970 g/cm³, and the crystallinity measured by the X-ray diffraction method is usually 45% or higher, preferably in the range 50-80% or lower. To manufacture this modified polyethylene, it is possible to use a single polymer of ethylene that has a melt flow rate (MFR: ASTM D1238, E) of

0.001-100 g/10min., a density of 0.905-0.980 g/cm³, and a crystallinity of 45% or higher when measured by the X-ray diffraction method. Alternatively, a copolymer of ethylene and α -olefin may be used. As α -olefin that may be copolymerized with ethylene, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, and 1-decene can be exemplified.

[0108] Examples of unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof to be grafted onto the polyethylene are as follows. As unsaturated carboxylic acid, acrylic acid, maleic acid, fumaric acid, tetrahydrophthalic acid, itaconic acid, citraconic acid, crotonic acid, isocrotonic acid, and nadic acidTM (endocis-bicyclo[2,2,1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate) can be exemplified. As a derivative of unsaturated carboxylic acid, acid halide, amide, imide, acid anhydride, and ester can be exemplified. Specifically, malenyl chloride, maleimide, maleic anhydride, citraconic anhydride, monomethyl maleate, dimethyl maleate, and glycidyl maleate can be exemplified. Preferable among these is unsaturated dicarboxylic acid or acid anhydride thereof. Specifically, maleic acid, nadic acid, or acid anhydride of the foregoing is preferable. The above-described modification of polyethylene using a grafting agent may be carried out according to a conventional method.

[0109] When the above-described modified ethylene is contained in the soft copolymer composition, this modified ethylene is usually used at 0.1-50 weight% of 100 parts by weight of the low-crystalline or amorphous soft copolymer. Further, the soft copolymer composition may be of the above-described ethylene/ α -olefin random copolymer and ethylene/vinyl acetate random copolymer and/or ethylene/vinyl alcohol random copolymer. In this case, the ethylene/ α -olefin random copolymer is preferably used at 60-98 weight%, and the ethylene/vinyl acetate random copolymer and/or ethylene/vinyl alcohol random copolymer is preferably used at 2-40 weight%.

[0110] By using the above-described (C) low-crystalline or amorphous soft copolymer or soft copolymer composition, the first layer formed of (A) cyclic

olefin resin or cyclic olefin resin composition and the second layer formed of (B) olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer are adhered in a preferable manner. As a method of forming this polyolefinic multilayered laminate of the present invention, coextrusion molding methods such the multilayer T-die method, multiplayer inflation method, and extruding lamination method, conventional methods of forming a multilayered sheet or film such as wet lamination, dry lamination, and press molding, multilayer injection blowing such as coin injection blowing, blow molding methods such as multilayer direct blowing, injection molding methods such as sandwich molding and two-color molding, and the stamping method can be employed. A molded polyolefinic multilayered laminate may not be stretched but used as it is, or may be uniaxially or biaxially stretched. Further, to impart another function, the polyolefinic multilayered laminate may be coated with, for example, vinylidene chloride, or laminated with other resin films such as polyamide, ethylene-vinyl alcohol copolymer, and polyester.

[0111] The polyolefinic multilayered laminate according to the present invention is excellent in interlayer adhesivity, moldability, moisture resistivity, transparency, proper flexibility, a manual cutting property, heat sealability, and a dead holding property, and further excellent in vacuum or pressure moldability. Therefore, the polyolefinic multilayered laminate exhibits sufficient performance as a material for wrapping pharmaceuticals, food, and cigarettes. Thus, the polyolefinic multilayered laminate according to the present invention can be used as wrapping sheets or films, and holders such as bottles and containers.

[0112] Objects to be wrapped may be arbitrary, examples including pharmaceuticals, food, daily necessities, and sundry items. In particular, the polyolefinic multilayered laminate according to the present invention guarantees moisture resistivity and transparency when used to wrap hygroscopic objects such as pharmaceuticals including tablets and capsules,

food including rice confectioneries, snacks, and cookies, and cigarettes and tea bags.

[0113] As the form of wrapping, films such as bags, packs, PTPs (Press Though Packs), blister packs, manual twisting, wrapping, shrinking, and easy peeling, containers into which multilayer molded products in sheet form are assembled such as tetrapacks and milk cartons, medical containers such as drug bottles, vial bottles, infusion solution bottles, and syringes, physical and chemical appliances such as plates, test tubes, and analysis cells, and makeup bottles can be exemplified.

[0114] In particular, the polyolefinic multilayered laminate according to the present invention is suitable for medical containers such as vial bottles and dropper bottles for eye drops, PTPs (Press Though Packs) or blister packs, and wrapping materials such as food wrapping films.

[0115] [Effects of the Invention] As has been described hereinbefore, according to the present invention, the first layer formed of particular cyclic olefin resin or a cyclic olefin resin composition and the second layer formed of olefin (co)polymer or a composition containing the (co)polymer are laminated while adhered to each other in a preferable manner. Therefore, such a polyolefinic multilayered laminate is provided that is vastly preferable for wrapping materials that are excellent in interlayer adhesivity, moldability, moisture resistivity, mechanical strength, chemical resistance, transparency, proper flexibility, a manual cutting property, heat sealability, and a dead holding property, and further excellent in vacuum or pressure moldability. In addition, a container or a wrapping material made of the polyolefinic multilayered laminate is provided.

[0116] [Examples] Next, examples of the present invention will be described. It should be noted that the present invention will not be restricted by the examples.

Examples 1-13, Comparative Example 1

A two-different-kind layered sheet composed of an A layer of cyclic olefin

resin or a cyclic olefin resin composition and a B layer of polyolefin or a composition containing polyolefin was prepared under the following conditions. When the A layer was a cyclic olefin resin composition, a composition was prepared by melting and blending a resin that had been dry-blended in advance at the ratio (ratio by weight) listed in Tables 2 and 3, and such a composition was used as a material for sheet molding.

[0117] [Materials used]

- ETCD-3: Random copolymer of ethylene and tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene. (Hereinafter referred to as TCD-3, which is cyclic olefin where in the above formula [1], n=0, m=1, q=0, and R⁷-R¹⁸ are hydrogen atoms.) Limiting viscosity $[\eta] = 0.67$ dl/g, and softening temperature (TMA) = 90°C.
- PE-1: Polyethylene, MFR = 5.5 g/10min. (190°C, 2.16kg), density = 0.968, and Vicat softening point = 125°C.
- PE-2: Polyethylene, MFR = 0.11 g/10min. (190°C, 2.16kg), density = 0.952, and Vicat softening point = 122°C.
- PE-3: Polyethylene, MFR = 7.2 g/10min. (190°C, 2.16kg), density = 0.917, and Vicat softening point = 86°C.
- PP-1: Polypropylene, MFR = 7.0 g/10min. (230°C, 2.16kg), and melting point = 138°C.
- PP-2: Polypropylene, MFR = 3.0 g/10min. (230°C, 2.16kg), and melting point = 151°C.
- PB-1: Polybutene-1, MFR = 4.0 g/10min. (190°C, 2.16kg), and density = 0.900.
- P4MP-1: Poly-4-methylpentene-1, MFR = 22 g/10min. (260°C, 5kg), density = 0.835, and melting point = 235°C.
- PPEP-1: A composition containing, at the ratio of 15 parts by weight to 85 parts by weight of the above-described PP-2, an ethylene/propylene copolymer (EPR) having an MFR of 0.1 g/10min. (190°C, 2.16kg) and an ethylene content of 80 mol %.

•PPEP-2: A composition containing, at the ratio of 40 parts by weight to 60 parts by weight of the above-described PP-2, an ethylene/propylene copolymer (EPR) having an MFR of 0.1 g/10min. (190°C, 2.16kg) and an ethylene content of 80 mol %.

[0118] Tables 1-4 show the fracture point stresses, fracture point extension, Young's modulus, Elmendorf tearing strengths, film impacts, light transmissivity, haze, moisture permeability coefficients, interlayer adhesivity, heat sealing strengths, and sealing surface appearances of the obtained laminates.

[0119] [Table 1]

	Conditions	Example 1	Example 2	Example 3
Resin of A layer	—	ETCD-3	ETCD-3	ETCD-3
Resin of B layer	—	PP-1	PP-2	PE-3
Thickness of each layer (μm) A layer/B layer	—	70/30	70/30	70/30
•Fracture point stress (kg/cm ²) lateral/horizontal	23°C	450/430	450/450	400/410
•Fracture point extension (%) lateral/horizontal	23°C	5/5	5/5	3/3
•Young's modulus (kg/cm ²) lateral/horizontal	23°C	20000/19800	21000/21000	18000/18000
•Elmendorf tearing strength (kg/cm) lateral/horizontal	23°C	7/9	8/8	7/7
•Film impact (kg cm/cm)	23°C	55	50	70
	0°C	85	85	95
	-30°C	95	95	110
•Light ray transmissivity (%)	23°C	91	91	91
•Haze (%)	23°C	5	4	4
•Moisture permeability coefficient (g·mm/m ² ·24hrs)	40°C, RH90%	0.13	0.13	0.13
•Interlayer adhesivity (g/15mm)	23°C	80	40	40
•Heat sealing strength (g/15mm)	110°C	0/good	0/good	200/good
/sealing surface appearance	120°C	0/good	0/good	250/good
	130°C	200/good	200/good	400/good

[0120] [Table 2]

	Conditions	Example 4	Example 5	Comparative Example 1
Resin of A layer	—	ETCD-3	ETCD-3	ETCD-3
Resin of B layer	—	PB-1	P4MP-1	—
Thickness of each layer (μm) A layer/B layer	—	70/30	70/30	100/0
•Fracture point stress (kg/cm^2) lateral/horizontal	23°C	410/430	420/420	500/600
•Fracture point extension (%) lateral/horizontal	23°C	5/5	4/4	2/3
•Young's modulus (kg/cm^2) lateral/horizontal	23°C	18600/18800	19500/19500	27000/27000
•Elmendorf tearing strength (kg/cm) lateral/horizontal	23°C	8/8	6/7	12/12
•Film impact (kg cm/cm)	23°C	65	50	40
	0°C	90	90	80
	-30°C	100	90	80
•Light ray transmissivity (%)	23°C	91	91	91
•Haze (%)	23°C	6	5	0.3
•Moisture permeability coefficient ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$)	40°C, RH90%	0.15	0.16	0.09
•Interlayer adhesivity (g/15mm)	23°C	40	40	—
•Heat sealing strength (g/15mm)	110°C	200/good	—	210/good
/sealing surface appearance	120°C	300/good	—	300/bad
	130°C	450/good	—	300/good

[0121] [Table 3]

	Conditions	Example 6	Example 7	Example 8	Example 9
Resin of A layer	—	ETCD-3/ PE1=8/2	ETCD-3/ PE2=8/2	ETCD-3/ PE1=9/1	ETCD-3/ PE1=7/3
Resin of B layer	—	PE-3	PE-3	PE-3	PP-1
Thickness of each layer (μm) A layer/B layer	—	70/30	70/30	70/30	70/30
•Fracture point stress (kg/cm^2) lateral/horizontal	23°C	330/120	350/130	360/120	450/420
•Fracture point extension (%) lateral/horizontal	23°C	5/20	4/25	3/13	3/5
•Young's modulus (kg/cm^2) lateral/horizontal	23°C	16000/ 16000	16000/ 16000	17000/ 17000	17800/ 17900
•Elmendorf tearing strength (kg/cm) lateral/horizontal	23°C	3/7	3/7	5/7	5/6
•Film impact ($\text{kg cm}/\text{cm}$)	23°C	120	120	80	70
	0°C	130	130	100	100
	-30°C	130	130	110	100
•Light ray transmissivity (%)	23°C	90	90	90	90
•Haze (%)	23°C	10	10	9	20
•Moisture permeability coefficient ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hrs}$)	40°C, RH90%	0.15	0.15	0.14	0.13
•Interlayer adhesivity ($\text{g}/15\text{mm}$)	23°C	550	530	500	430
•Heat sealing strength ($\text{g}/15\text{mm}$)	110°C	540/good	530/good	510/good	—
/sealing surface appearance	120°C	—	—	—	—
	130°C	—	—	—	400/good

The composition ratio of the resins of the A layer is on a weight basis.

[0122] [Table 4]

	Conditions	Example 10	Example 11	Example 12	Example 13
Resin of A layer	—	ETCD-3/ PP1=7/3	ETCD-3/ PB1=7/3	ETCD-3	ETCD-3
Resin of B layer	—	PP-1	PB-1	PPEP-1	PPEP-2
Thickness of each layer (μm) A layer/B layer	—	70/30	70/30	70/30	70/30
•Fracture point stress (kg/cm^2) lateral/horizontal	23°C	420/420	410/410	450/450	400/400
•Fracture point extension (%) lateral/horizontal	23°C	4/3	3/3	5/5	8/8
•Young's modulus (kg/cm^2) lateral/horizontal	23°C	18100/ 18000	18000/ 17800	20000/ 20000	18000/ 18000
•Elmendorf tearing strength (kg/cm) lateral/horizontal	23°C	8/8	6/6	8/8	7/7
•Film impact ($\text{kg cm}/\text{cm}$)	23°C 0°C -30°C	80 110 110	90 110 120	55 90 100	70 100 120
•Light ray transmissivity (%)	23°C	89	87	91	91
•Haze (%)	23°C	35	36	5	5
•Moisture permeability coefficient ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$)	40°C, RH90%	0.15	0.15	0.14	0.15
•Interlayer adhesivity ($\text{g}/15\text{mm}$)	23°C	300	300	80	100
•Heat sealing strength ($\text{g}/15\text{mm}$)	110°C	—	500/good	0/good	0/good
/sealing surface appearance	120°C 130°C	— 300/good	500/good 500/good	50/good 230/good	100/good 300/good

The composition ratio of the resins of the A layer is on a weight basis.

[0123] Examples 14-19

Using the following cyclic olefin resin, soft copolymer, and polyethylene, a three-layered extruded sheet with the structure cyclic olefin resin (outer layer)/ soft copolymer (composition) (intermediate layer)/ polyethylene (outer layer) was molded.

[0124] • Cyclic olefin resin: ETCD-3 ($[\eta]=0.67 \text{ dl/g}$, TMA=90°C) was used.

Soft copolymer (composition):

EBR; ethylene-butene copolymer. MFR = 1.8 g/10min. (230°C, 2.16kg), ethylene content = 80 mol%, crystallinity = 15%, and glass transition temperature = -40°C.

EPR; ethylene-propylene copolymer. MFR = 5.4 g/10min. (230°C, 2.16kg), ethylene content = 80 mol%, crystallinity = 15%, and glass transition temperature = -40°C.

Polyethylene; MFR = 2.0 g/10min. (190°C, 2.16kg), density = 0.92, Vicat softening point = 102°C, and crystallinity = 50%.

Hydrogenated petroleum resin; Alcon P125 (trade name), available from Arakawa Chemical Industries. Softening point temperature = 125°C and bromine number = 2.

EVA; ethylene-vinyl acetate copolymer. MFR = 2.0 g/10min. (190°C, 2.16kg) and vinyl acetate content = 25%.

[0125] For the soft copolymer, the above-described resins were used in the amounts shown in Table 5. When a plurality of resins among the above-described resins were used, the resins mixed in the ratio shown in Table 5 were used after being supplied to an extruder to be kneaded and mixed in advance.

- Polyethylene: an MFR measured under the conditions 190°C and 2.16kg of 2.0 g/10min., a density of 0.924 g/cm³.

[0126] A three-layered extruded sheet was molded using the above-described resins under the following conditions.

Layer structure of the sheet: ETCD-3 (outer surface layer)/ soft copolymer (composition) (intermediate layer)/ polyethylene (outer surface layer) = 40/40/160 μm.

- Extruder: 40 mmφ extruder 210°C (for outer layer)

40 mmφ extruder 210°C (for intermediate layer)

40 mmφ extruder 210°C (for outer layer)

Molding rate: 5 m/min.

[0127] The interlayer adhesivity of the obtained sheet was measured. The method of measurement is as follows. The adhesive strength (F_{ETCD}) of the ETCD-3 layer and the soft polyolefin layer of the obtained sheet and the adhesive strength (F_{PE}) of the polyethylene layer and the soft copolymer

layer were measured by carrying out T-peeling at the peeling rate of 300 mm/min. The results are shown in Table 5.

[0128] Example 20

A two-different-kind layered sheet of ETCD-3 and polyethylene (PE) used as the outer layer in Examples 14-19 was formed. The layer structure of this laminate was: ETCD-3/ PE = 40/200 (μm). The interlayer adhesivity of the obtained sheet was measured in the same manner as in Examples 14-19. The results are shown in Table 5.

[0129] [Table 5]

Soft copolymer	Examples						
	14	15	16	17	18	19	20
EBR	100						
EPR		100	80	80	30		
Polyethylene					70		
Hydrogenated petroleum resin			20			100	
EVA				20			
Interlayer adhesivity							
F _{ETCD} (g/15mm)	1500	1690	Not peelable	Not peelable	1010	50	50
F _{PE} (g/15mm)	Not peelable	Not peelable	Not peelable	Not peelable	Not peelable	Not peelable	

The composition ratio of the soft copolymer is on a weight basis.

[0130] Examples 21-26

Using the following cyclic olefin resin, soft copolymer, and polyethylene, a three-layered extruded sheet with the structure cyclic olefin resin (outer layer)/ soft copolymer (composition) (intermediate layer)/ polyethylene (outer layer) was molded.

[0131] • Cyclic olefin resin: ETCD-3 ($[\eta]$ =0.67 dl/g, TMA=90°C) was used.

• Soft copolymer (composition):

EBR; ethylene-butene copolymer. MFR = 1.8 g/10min. (230°C, 2.16kg), ethylene content = 80 mol%, crystallinity = 15%, and glass transition temperature = -40°C.

EPR; ethylene-propylene copolymer. MFR = 5.4 g/10min. (230°C, 2.16kg), ethylene content = 80 mol%, crystallinity = 15%, and glass transition temperature = -40°C.

Polypropylene; MFR = 7.0 g/10min. (230°C, 2.16kg) and melting point = 138°C. Hydrogenated petroleum resin; Alcon P125 (trade name), available from Arakawa Chemical Industries. Softening point temperature = 125°C and bromine number = 2.

EVA; ethylene-vinyl acetate copolymer. MFR = 2.0 g/10min. (190°C, 2.16kg) and vinyl acetate content = 25%.

For the soft copolymer, the above-described resins were used in the amounts shown in Table 6. When a plurality of resins among the above-described resins were used, the resins mixed in the ratio shown in Table 6 were used after being supplied to an extruder to be kneaded and mixed in advance.

• Polyethylene: an MFR measured under the conditions 230°C and 2.16kg of 5.9 g/10min., a melting point of 143°C.

[0132] Using the above-described resins, a three-layered sheet was molded in the same manner as in Examples 14-19.

The layer structure: ETCD-3 (outer layer)/ soft copolymer (intermediate layer)/ polypropylene (outer layer) = 40/40/160 μ m. The interlayer adhesivity of the obtained sheet was measured in the same manner as in Examples 14-19. The results are shown in Table 6.

[0133] [Table 6]

Soft copolymer	Examples					
	21	22	23	24	25	26
EBR	100					
EPR		100	80	80	30	
Polypropylene					70	100
Hydrogenated petroleum resin			20			
EVA				20		
Interlayer adhesivity						
FETCD (g/15mm)	800	770	1100	1020	540	40
FPE (g/15mm)	1000	1100	Not peelable	Not peelable	950	Not peelable

The composition ratio of the soft copolymer is on a weight basis.

[0134] Example 27

A multi-layered bottle with an inner volume of 500 ml was molded using a direct blow machine. This multi-layered bottle had, as an inner layer, a

random copolymer of ethylene and TCD-3. (This copolymer will be abbreviated as ETCD-3. $[\eta]=0.60$ dl/g, and softening temperature (TMA)=135°C.) As an outer layer, the multi-layered bottle had polyethylene (MFR = 2.0 g/10min. (190°C, 2.16kg) and density = 0.924 g/cm³).

[0135] The drop strength of the obtained bottle was measured in the following manner.

(Blow bottle drop impact test) Thirty blow bottles filled with water were dropped from an estimated height of breakage onto a concrete floor. Depending on the presence or absence of breakage, the height of dropping of the next bottle was increased or lowered by 30 cm or 10 cm in order to obtain the height of 50% breakage. The results are shown in Table 7.

[0136] Example 28

A multi-layered bottle with an inner volume of 500 ml was molded using a direct blow machine. This multi-layered bottle had, as an inner layer, the ethylene/TCD-3 random copolymer used in Example 27. As an intermediate layer, the multi-layered bottle had a composition composed of: 80 weight % of an ethylene/propylene random copolymer (EPR) having an ethylene content of 80 mol%, an MFR of 1.8 g/10min. (230°C, 2.16kg), a crystallinity of 15%, and a glass transition temperature of -40°C; and 20 weight % of hydrogenated petroleum resin (Alcon P125 (trade name), available from Arakawa Chemical Industries, having a softening point temperature of 125°C and a bromine number of 2). As an outer layer, the multi-layered bottle had polyethylene as used in Example 27. The results are shown in Table 7.

[0137] Comparative Example 2

Using the ethylene/TCD-3 random copolymer used in Example 27, a 500-ml single-layered direct blow container was molded. The bottle drop strength of the obtained single-layered bottle was measured in the same manner as in Example 27. The results are shown in Table 7.

[0138] [Table 7]

	Example 27	Example 28	Comparative Example 2
Blow bottle structure Outer layer/ intermediate layer/ inner layer	PE/-/ETD	PE/PO/ETD	ETD/-/-
Bottle drop strength (cm) (50% breakage height)	95	140	30

[0139] Example 29

The cylinder temperature of a molder that was provided with two uniaxial extruders having a screw diameter of 40 mm ϕ and that was for a sheet with three layers of two different kinds was set at 210°C, and a sheet with three layers of two different kinds having the structure PP-1/ETCD-3/PP-1 = 30/190/30 (μ m) was prepared. Then this sheet was heated using infrared rays, and by vacuum molding, pocket forming of a blister pack was carried out. Fig. 1 shows a cross sectional structure of the blister pack. In the blister pack, which is wrapping material 1, reference numeral 2 denotes a molded product composed of the above-described multi-layered laminate, 3 denotes a sealing material, 4 denotes an object to be wrapped, 5 denotes a blister, 6 denotes a flange portion, 7 denotes an aluminum foil, and 8 denotes a heat-sealed resin. The pocket moldability in producing a blister pack in the above manner was estimated. Also the moisture permeability coefficient of this sheet was measured. The results are shown in Table 8.

[0140] Comparative Example 3

A single-layered sheet of 250- μ m-thick ETCD-3 was molded, and pocket forming of a blister pack was carried out in the same manner as in Example 29. The pocket moldability in producing a blister pack in the above manner was estimated in the same manner as in Example 29. Also the moisture permeability coefficient of this sheet was measured. The results are shown in Table 8.

[0141] Comparative Example 4

A single-layered sheet of 250- μ m-thick PP-1 was molded, and pocket forming of a blister pack was carried out in the same manner as in Example

29. The pocket moldability in producing a blister pack in the above manner was estimated in the same manner as in Example 29. Also the moisture permeability coefficient of this sheet was measured. The results are shown in Table 8.

[0142] [Table 8]

	Example 29	Comparative Example 3	Comparative Example 4
Permeability coefficient (g·mm/m ² ·24hrs)	0.05	0.09	0.3
Pocket moldability *1	○	△	×

*1 Pocket moldability: A shape of 13 mm in diameter and 6 mm in depth was molded by vacuum molding, and the quality of the shape was visually estimated as follows:

○: The edge of the bottom portion is well formed.

△: The edge of the bottom portion is formed with a slightly round finish.

×: Not extendable to have an edge.

[0143] Examples 30-34

Using the following cyclic olefin resin or a blended material of cyclic olefin resin and polyethylene, and polypropylene or a blended material of polypropylene and an ethylene copolymer, a three-layered extruded sheet with the structure polypropylene (composition) (outer surface)/ cyclic olefin resin (composition) (intermediate)/ polypropylene (composition) (outer surface) was molded.

[0144] • Cyclic olefin resin: ETCD-3 ($[\eta]$ = 0.67 dl/g, TMA = 90°C).

• Polyethylene (PE); MFR = 5.2 g/10min. (190°C, 2.16kg) and density = 0.968 g/cm³.

• Polypropylene; MFR = 6.5 g/10min. (230°C, 2.16kg), homopolymer.

• EBR; ethylene-butene copolymer. MFR = 18 g/10min. (230°C, 2.16kg) and ethylene content = 80 mol.

• EPR; ethylene-propylene copolymer. MFR = 4.5 g/10min. (230°C, 2.16kg) and ethylene content = 80 mol%.

[0145] EBR and EPR were used in the amounts shown in Table 9. When a plurality of resins among the above-described resins were used, the resins

dry-blended in the ratio shown in Table 9 were used after being supplied to an extruder to be kneaded and mixed in advance.

Layer structure of the sheet: polypropylene (composition) (outer surface layer)/ cyclic olefin resin (composition) (intermediate layer)/ polypropylene (composition) (outer surface layer) = 20/20/20 μm .

The interlayer adhesivity of the obtained sheet was measured in the same manner as in Examples 14-19. The results are shown in Table 9.

[0146] [Table 9]

	Outer layer	Intermediate layer	Adhesive strength (g/15mm)
Example 30	PP	ETCD-3	100
Example 31	PP+PE (40wt%)	ETCD-3	160
Example 32	PP+PE (40wt%)	ETCD-3+PE (20wt%)	230
Example 33	PP+EBR (20wt%)	ETCD-3+PE (20wt%)	430
Example 34	PP+EPR (20wt%)	ETCD-3+PE (20wt%)	370

[Brief Description of the Drawing]

[Fig. 1] Fig. 1 is a cross sectional diagram of a blister pack that uses a multi-layered laminate of the present invention.

[Reference Numeral in the Drawing]

- 1 Wrapping material
- 2 Molded product
- 3 Sealing material
- 4 Object to be wrapped
- 5 Blister
- 6 Flange portion
- 7 Aluminum foil
- 8 Heat-sealed resin layer

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-72210

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32		E 9349-4F		
B 6 5 D 65/40		A		
		75/36		
// C 0 8 L 23/08	L C D			

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願平6-260772	(71) 出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月25日	(72) 発明者	広瀬 敏行 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-267045	(72) 発明者	西島 茂俊 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)10月26日	(72) 発明者	山本 陽造 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 柳原 成
(31) 優先権主張番号	特願平6-153986		
(32) 優先日	平6(1994)7月5日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系多層積層体および用途

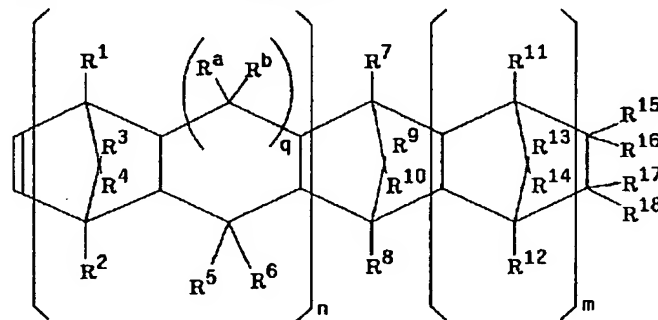
(57) 【要約】

【目的】 層間接着性、成形性、防湿性、透明性、柔軟性、手切れ性、ヒートシール性、デッドホールド性に優れた包装用材料となる多層積層体を得る。

【構成】 A) 下式の環状オレフィンとエチレンとの共重合体であるエチレン・環状オレフィンランダム共重合*

* 体およびポリオレフィンを含む組成物からなる第1の層と、B) オレフィン系(共)重合体(組成物)からなる第2の層とが積層されたポリオレフィン系多層積層体およびこの多層積層体からなる包装材料。

【化1】



n、qは0または1、mは0または正の整数、R¹~R¹⁸、R^aおよびR^bはH、ハロゲンまたは炭化水素基であり、R¹⁵~R¹⁸の結合により二重結合を有することもある

環を形成してもよく、R¹⁵、R¹⁶等の末端にアルキリデン基を形成してもよい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)：(A1)；(a-1)下記式

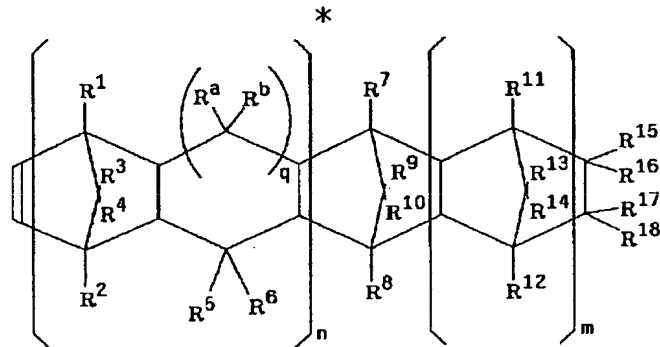
〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)下記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンの開環（共）重合体もしくはその水素添加物、および(a-3)前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)または環状オレフィンの開環（共）重合体もしくはその水素添加物(a-2)のグラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂から形成された層、ならびに

10

* (A2)；前記(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と(b)ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された層よりなる群から選ばれる第1の層と、

(B)：オレフィン系（共）重合体またはそれを含む組成物から形成された第2の層との少なくとも2層が積層されてなるポリオレフィン系多層積層体。

【化1】

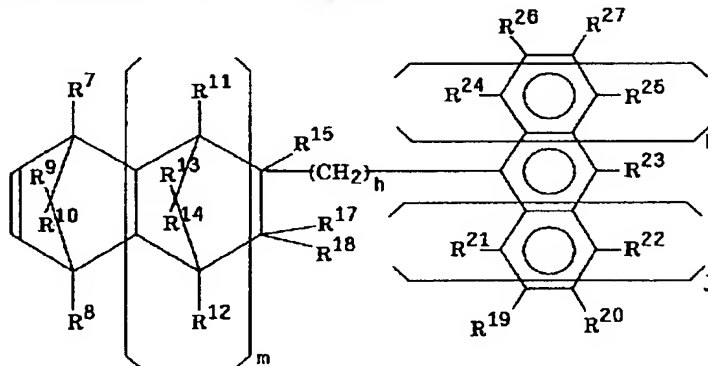


----〔1〕

〔式〔1〕において、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹～R¹⁸ならびにR^aおよびR^bは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、R¹⁵～R¹⁸は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環※30

※または多環は二重結合を有していてもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、またはR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。ここでqが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。]

【化2】



----〔2〕

〔式〔2〕において、mは0または正の整数であり、hは0または正の整数であり、jおよびkは0、1または2であり、R⁷～R¹⁵およびR¹⁷～R¹⁸は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、R¹⁹～R²⁷は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。]

【請求項2】 上記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)、開環（共）重合体もしくはその水素添加物(a-2)およびグラフト変性物(a-3)について135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.01～1.0dl/gであり、かつ軟化温度(TMA)が50℃以上であることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン系多層積層体。

50 【請求項3】 上記(B)オレフィン系（共）重合体が

3

ポリプロピレンであることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン系多層積層体。

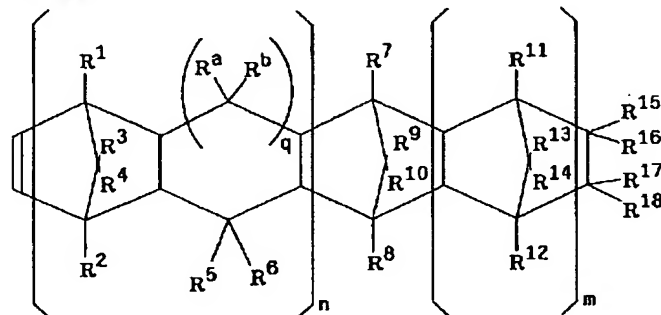
【請求項4】 上記ポリプロピレンの融点(T_m)が、 $120 \sim 145^\circ\text{C}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項第3項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項5】 上記(B)オレフィン系(共)重合体がポリエチレンであり、かつ該ポリエチレンの密度が $0.89 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項6】 上記環状オレフィン系樹脂組成物が、(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と(b)ポリオレフィンとの組成物であり、且つ該(b)ポリオレフィンがポリエチレンまたはポリプロピレンのいずれかであることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項7】 環状オレフィン系樹脂がエチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)であることを特徴とする請求項第1項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項8】 (A) : (A1) ; (a-1)下記式[1]または[2]で表される環状オレフィンとエチレン*



----[1]

【式[1]において、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環

4

*ンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)下記式[1]または[2]で表される環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物、および(a-3)前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)または環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物(a-2)のグラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂から形成された層、ならびに

10 (A2) ; 前記(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と(b)ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された層よりなる群から選ばれる第1の層と、

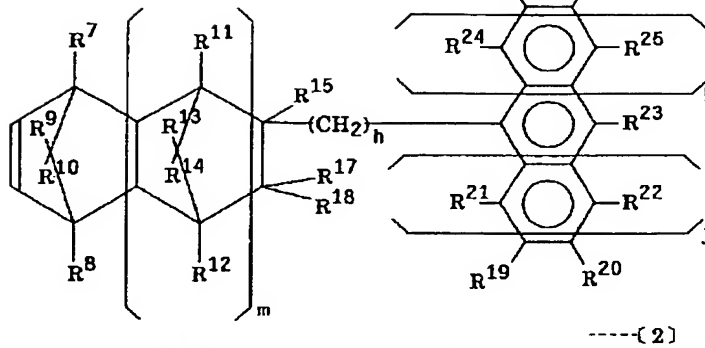
(B) : オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物から形成された第2の層とが、

20 (C) : 結晶化度40%以下でガラス転移温度が 0°C 以下の低結晶性乃至非晶性軟質共重合体または軟質共重合体組成物からなる第3の層により接着されていることを特徴とするポリオレフィン系多層積層体。

【化3】

または多環は二重結合を有していてもよく、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。ここでqが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。]

【化4】



〔式〔2〕において、 m は0または正の整数であり、 h は0または正の整数であり、 j および k は0、1または2であり、 $R^7 \sim R^{14}$ および $R^{17} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{19} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。〕

【請求項9】 上記軟質共重合体組成物が、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を60～98重量%と、脂肪族系炭化水素樹脂および／または芳香族系炭化水素樹脂を水素添加した脂環族系炭化水素樹脂からなる接着賦与剤2～40重量%とからなることを特徴とする請求項第8項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項10】 上記軟質共重合体組成物が、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を60～98重量%と、エチレン・酢酸ビニルランダム共重合体および／またはエチレン・ビニルアルコールランダム共重合体2～40重量%とからなることを特徴とする請求項第8項記載のポリオレフィン系多層積層体。

【請求項11】 上記低結晶性乃至非晶性軟質共重合体が、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体であることを特徴とする請求項第8項記載のポリオレフィン系多層積層体。

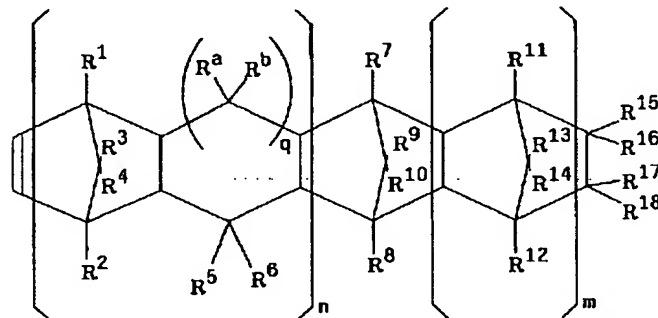
*【請求項12】 (A) : (A1) ; (a-1) 下記式

〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2) 下記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物、および(a-3) 前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)または環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物(a-2)のグラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂から形成された層、ならびに

(A2) ; 前記(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と(b)ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された層よりなる群から選ばれる第1の層と、

(B) : オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物から形成された第2の層との少なくとも2層が積層されてなるポリオレフィン系多層積層体からなる容器または包装材。

【化5】

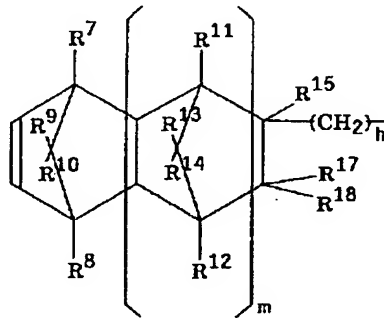


〔式〔1〕において、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1であり、 $R^1 \sim R^{14}$

ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選

7

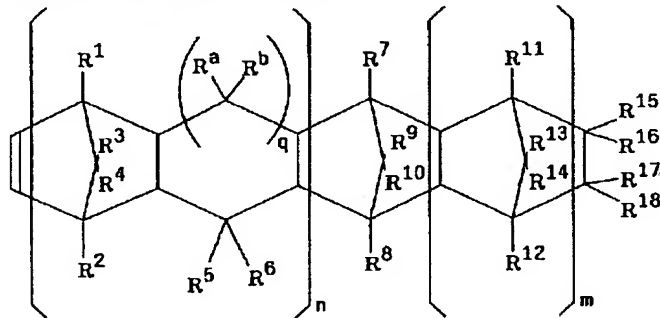
れる原子または基を表し、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環または多環は二重結合を有していてもよく、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成*



〔式〔2〕において、 m は0または正の整数であり、 h は0または正の整数であり、 j および k は0、1または2であり、 $R^7 \sim R^{15}$ および $R^{17} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{19} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。〕

〔請求項13〕(A)：(A1)：(a-1)下記式

〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)下記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物、および(a-3)前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)または環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物(a-2)のグラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも*



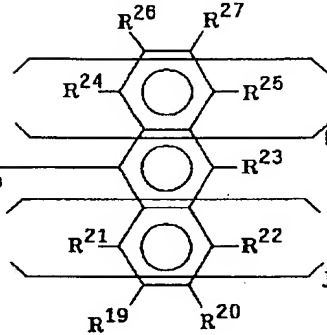
-----〔1〕

〔式〔1〕において、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して

8

*していてもよい。ここで q が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。〕

〔化6〕



-----〔2〕

※も1種の環状オレフィン系樹脂から形成された層、ならびに

(A2)：前記(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と(b)ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された層よりなる群から選ばれる第1の層と、

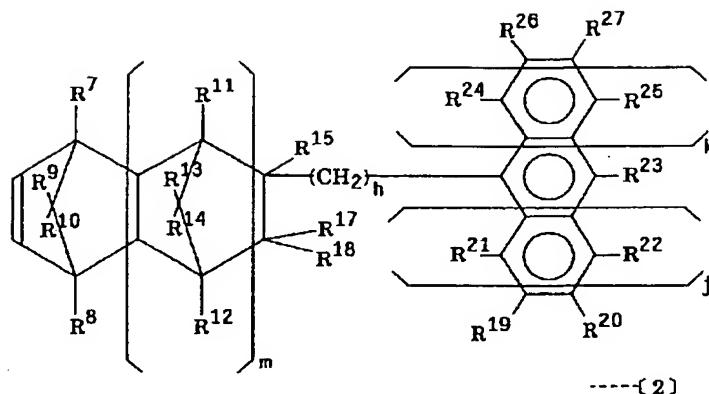
(B)：オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物から形成された第2の層とが、

(C)：結晶化度40%以下でガラス転移温度が0℃以下の低結晶性乃至非晶性軟質共重合体または軟質共重合体組成物からなる第3の層により接着されているポリオレフィン系多層積層体からなる容器または包装材料。

〔化7〕

て単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環または多環は二重結合を有していてもよく、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。ここで q が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。〕

【化 8】



【式〔2〕において、 m は0または正の整数であり、 h は0または正の整数であり、 j および k は0、1または2であり、 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{17} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{13} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。】

【請求項14】 包装材がブレススルーバックまたはブリスターバックであることを特徴とする請求項第12項記載の容器または包装材。

【請求項15】 包装材がブレススルーバックまたはブリスターバックであることを特徴とする請求項第13項記載の容器または包装材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリオレフィン系のシートまたはフィルムが積層された多層積層体およびその用途に関し、さらに詳しくは本発明は、包装用の成形材料として適したポリオレフィン系多層積層体およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】 日用品、雑貨、食品、錠剤薬品などの包装材料には透明性、防湿性、ヒートシール性、真空または圧空成形性、手ひねり成形性など、多くの機能が要求される。このため一種類の樹脂のみではこれらの機能を充分満足させることができず、ある樹脂からなるシートまたはフィルムと別の特性を有する樹脂からなるシートまたはフィルムとを重ね合わせた多層積層体が多用されている。

【0003】 一方、リサイクルや焼却時の問題を考えると、材料としてポリオレフィン樹脂が好まれる傾向にある。環状オレフィン系樹脂は透明性、防湿性、真空または圧空成形性、デッドホールド性などに優れているが、非晶性樹脂であるため、ガラス転移温度付近で急激に軟化し、弾性率、強度などが低下する。このためヒートシール

ールや、インフレーション成形、真空または圧空成形時の成形条件幅が狭くなるほか、用途によっては柔軟性に乏しいという問題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記問題点を解決するため、層間接着性、成形性、防湿性、透明性、柔軟性、手切れ性、ヒートシール性およびデッドホールド性に優れ、しかも真空または圧空成形性にも優れたポリオレフィン系多層積層体、このポリオレフィン系多層積層体からなるシートまたはフィルム、およびこれを用いたブレススルーバック、ブリスターバックなどの包装材料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明のポリオレフィン系多層積層体は、

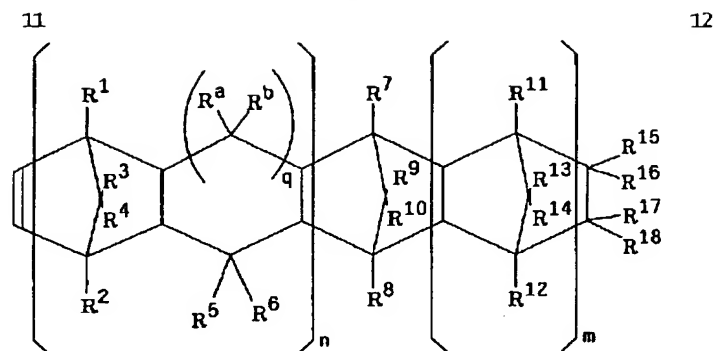
(A) : (A1) ; (a-1) 下記式〔1〕または

〔2〕で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2) 下記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物、および(a-3) 前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a-1)または環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物(a-2)のグラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂から形成された層、ならびに

(A2) : 前記(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と(b) ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された層よりなる群から選ばれる第1の層と、

(B) : オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物から形成された第2の層との少なくとも2層が積層されてなるポリオレフィン系多層積層体である。

【化9】

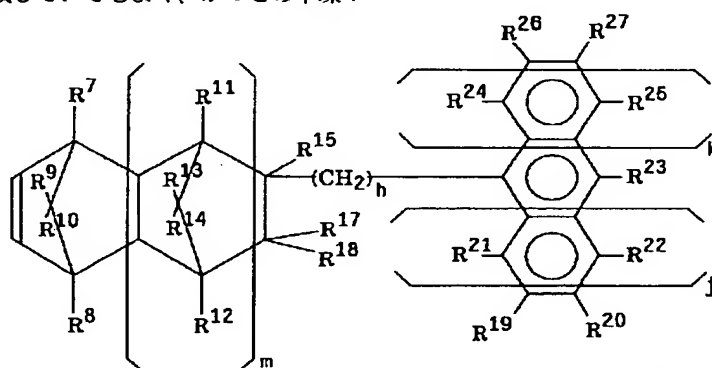


----[1]

〔式〔1〕において、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環*

*または多環は二重結合を有していてもよく、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。ここで q が0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。]

〔化10〕



----[2]

〔式〔2〕において、 m は0または正の整数であり、 h は0または正の整数であり、 j および k は0、1または2であり、 $R^7 \sim R^{14}$ および $R^{17} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{19} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。]

【0006】即ち、本発明のポリオレフィン系多層積層体には、(A) 特定の環状オレフィン系樹脂から形成される第1の層(A1)と(B) オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物から形成される第2の層との積層体、および(A) 特定の環状オレフィン系樹脂とポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成される第1の層(A2)と、(B) オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物から形成される第2の層との積層体がある。

【0007】また、本発明の容器または包装材は、上記のポリオレフィン系多層積層体からなることを特徴としている。本発明では、(A) 環状オレフィン系樹脂(あ

るいは組成物)から形成される第1の層(以下、(A)層という場合がある)または(B) オレフィン系(共)重合体(あるいは組成物)から形成される第2の層(以下、(B)層という場合がある)の少なくともいずれか一方に樹脂変性物が含有されていてもかまわない。

【0008】まず、本発明のオレフィン系多層積層体の材料となる樹脂について説明する。

(A) 環状オレフィン系樹脂および環状オレフィン系樹脂組成物

最初に、本発明の多層積層体の一方の層のフィルムの材料である(A1) 環状オレフィン系樹脂およびこの環状オレフィン系樹脂を含有する(A2) 環状オレフィン系樹脂組成物について説明する。

【0009】本発明で用いられる(A1) 環状オレフィン系樹脂としては、(a-1) エチレンと前記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンとのランダム共重合体、(a-2) 式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンの開環(共)重合体またはその水素化物、あるいは(a-3) 上記(a-1)または(a-2)のグラフト変性物を挙げることができる。

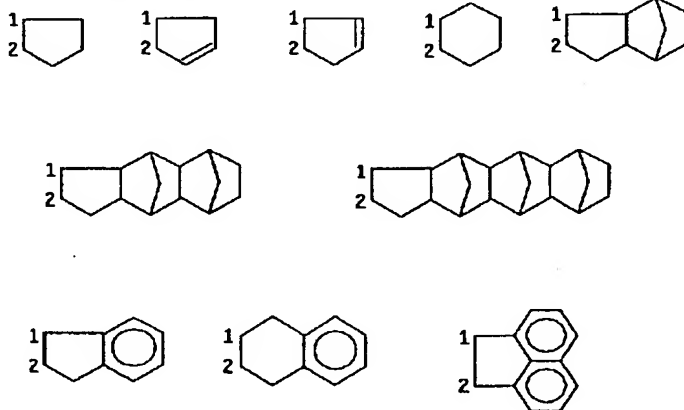
13

【0010】本発明で用いられる(A1)環状オレフィン系樹脂は、サーマル・メカニカル・アナライザーで測定した軟化温度(TMA)が通常は -40°C 以上であり、好ましくは $0\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $50\sim 180^{\circ}\text{C}$ である。なお軟化温度(TMA)は、シート上に直径1.0mmの石英製針を載せ、荷重49gをかけ、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させたときに、針がシートに0.635mm侵入した温度である。

【0011】また(A1)環状オレフィン系樹脂は、 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常は $0.01\sim 1.0\text{dl/g}$ であり、好ましくは $0.05\sim 2.0\text{dl/g}$ 、さらに好ましくは $0.4\sim 1.2\text{dl/g}$ である。さらにこの(A1)環状オレフィン系樹脂は、ガラス転移点(T_g)が、通常 -30°C 以上、好ましくは $-10\sim 170^{\circ}\text{C}$ であり、X線回折法によって測定した結晶化度が、通常 $0\sim 20\%$ 、好ましくは $0\sim 2\%$ である。

【0012】ここでまず、上記のような(A1)環状オレフィン系樹脂を形成する際に用いられる環状オレフィンについて説明する。環状オレフィンとしては前記式【1】または【2】で表される化合物を使用する。前記式【1】において、nは0または1であり、mは0または正の整数である。

【0013】また、 $R^1\sim R^{18}$ ならびに R^a 、 R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表す。ここ *



なお上記例示において、1または2の番号を付した炭素原子は、式【1】においてそれぞれ R^{15} (R^{16})または R^{17} (R^{18})が結合している炭素原子を表す。

【0016】また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数 $2\sim 20$ のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な

14

*で、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。また炭化水素基としては、炭素原子数 $1\sim 20$ のアルキル基、炭素原子数 $1\sim 20$ のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 $3\sim 15$ のシクロアルキル基および炭素数 $6\sim 20$ の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などを挙げることができる。ハロゲン化アルキル基としては、上記のようなアルキル基を形成している水素原子の少なくとも一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基を挙げることができる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などを挙げることができ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基およびナフチル基などを挙げることができる。

【0014】さらに前記式【1】において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環としては、具体的に以下のようなものを挙げることができる。

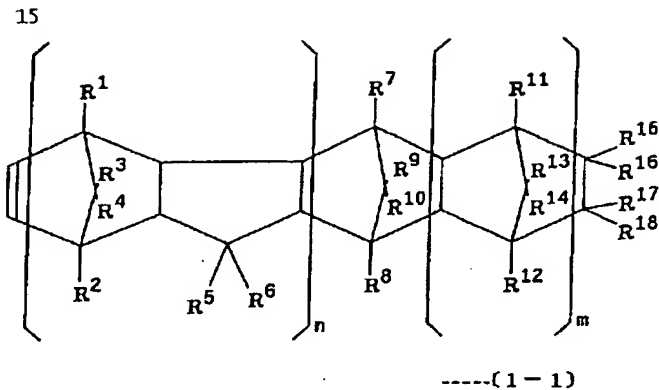
【0015】

【化11】

例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基などを挙げることができる。

【0017】前記式【1】の中で好ましい環状オレフィンとして、下記式【1-1】で表される環状オレフィンを挙げることができる。

【化12】



上記式 [1-1] において、 n 、 m 、 $R^1 \sim R^{18}$ は式 [1] と同じものを表す。

【0018】さらに、環状オレフィンとしては前記式 [2] で表される化合物を使用することもできる。前記式 [2] において、 m は 0 または正の整数であり、 h は 0 または正の整数であり、 j および k は 0、1 または 2 である。また、 $R^1 \sim R^{15}$ および $R^{17} \sim R^{18}$ は式 [1] と同じものを表す。さらに、 $R^{16} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。

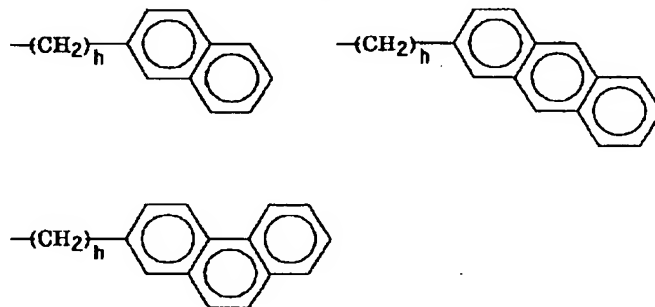
【0019】ここでハロゲン原子は、前記式 [1] におけるハロゲン原子と同じである。また式 [2] の $R^{16} \sim R^{27}$ の炭化水素基としては、炭素原子数 1~20 のアルキル基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3~15 のシクロアルキル基および炭素原子数 6~20 の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などを挙げることができ、ハロゲン化アルキル基としては、上記のようなアルキル基を形成している水素原子の少なくとも一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基を挙げることができる。

* 【0020】シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などを挙げることができ、芳香族炭化水素基としては、アリール基およびアラルキル基などを挙げることができ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基およびフェニルエチル基などを挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などを挙げることができる。

【0021】ここで、 R^{17} および R^{18} が結合している炭素原子と、 R^{21} が結合している炭素原子または R^{19} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素原子数 1~3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^{17} および R^{21} で表される基が、または、 R^{18} および R^{19} で表される基が互いに共同して、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) またはトリメチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0022】さらに、 $j = k = 0$ のとき、 R^{23} と R^{20} または R^{23} と R^{27} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環の例としては、 $j = k = 0$ のとき R^{23} と R^{20} がさらに芳香族環を形成している以下に記載する基などを挙げることができる。

* 【化 13】



上記式において、 h は式 [2] における h と同じものを表す。

【0023】上記のような式 [1] または [2] で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビスシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ [4.4.0.1

$^{2,3}, ^{17}, ^{18}$]-3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ [6.6.1.1 $^{3,6}, ^{10}, ^{13}, ^{0,7}, ^{0,14}$]-4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ [8.8.0.1 $^{2,9}, ^{14}, ^{7}, ^{11}, ^{18}, ^{13}, ^{16}, ^{0,8}, ^{0,2}, ^{17}$]-5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ [6.6.1.1 $^{3,6}, ^{0,7}, ^{0,14}$]-4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-

17

エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{7,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセン誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-エイコセン誘導体、ノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1

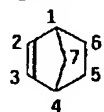
18

*^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]-5-ヘキサコセン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、およびシクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などを挙げることができる。

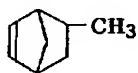
【0024】以下に前記のような式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンのより具体的な例を示す。

【0025】

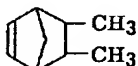
【化14】



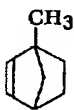
ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



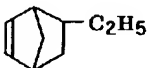
6-メチルビシクロ
[2.2.1] ヘプト-2-エン



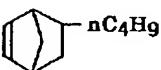
5,6-ジメチルビシクロ
[2.2.1] ヘプト-2-エン



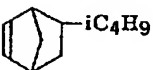
1-メチルビシクロ
[2.2.1] ヘプト-2-エン



6-エチルビシクロ
[2.2.1] ヘプト-2-エン



6-n-ブチルビシクロ
[2.2.1] ヘプト-2-エン

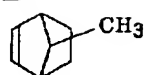


6-イソブチルビシクロ
[2.2.1] ヘプト-2-エン

【0026】

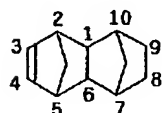
【化15】

19

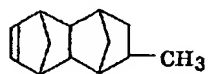


7-メチルビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

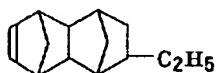
などのビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体;



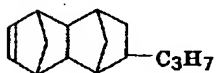
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



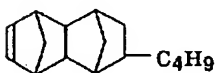
8-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



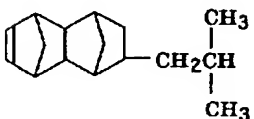
8-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-プロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



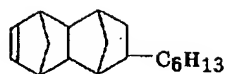
8-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-イソブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

[0027]

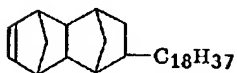
21



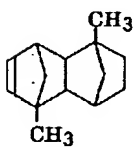
8-ヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

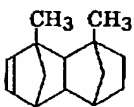
8-シクロヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

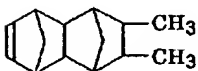
8-ステアリルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

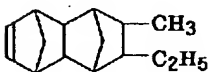
5,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

2,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8,9-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-エチル-9-メチルテトラシクロ

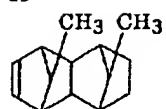
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0028】

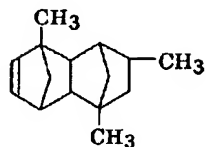
【化17】

22

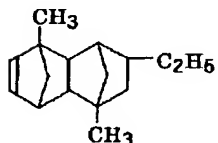
23



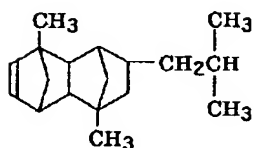
11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



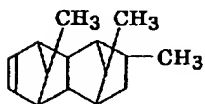
2,7,9-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,6}.1^{7,10}]-3-ドデセン



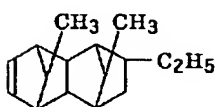
9-エチル-2,7-ジメチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-
-3-ドデセン



9-イソブチル-2,7-ジメチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-
-3-ドデセン



9,11,12-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



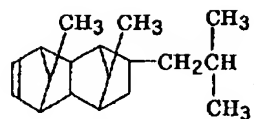
9-エチル-11,12-ジメチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-
-3-ドデセン

【0029】

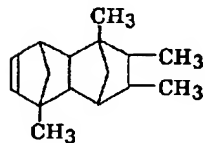
【化18】

24

25



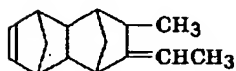
9-イソブチル-11,12-ジメチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



5,8,9,10-テトラメチルテトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



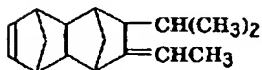
8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



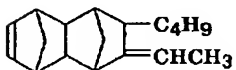
8-エチリデン-9-メチルテトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-エチリデン-9-エチルテトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-エチリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-エチリデン-9-ブチルテトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

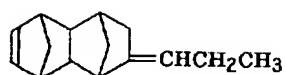
【0030】

30 【化19】

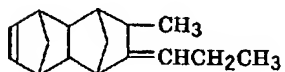
(15)

特開平 8-72210

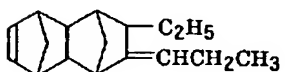
27



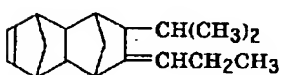
8-n-プロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



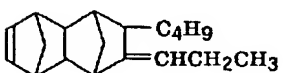
8-n-プロピリデン-9-メチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



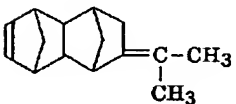
8-n-プロピリデン-9-エチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



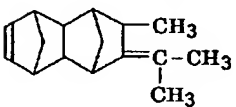
8-n-プロピリデン-9-
イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-n-プロピリデン-9-ブチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-イソプロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

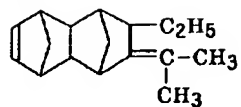


8-イソプロピリデン-9-メチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

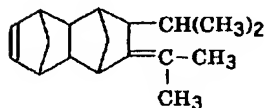
【0031】

【化20】

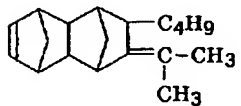
29



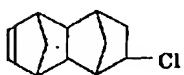
8-イソプロピリデン-9-エチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



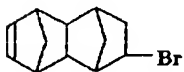
8-イソプロピリデン
-9-イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



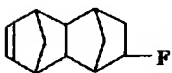
8-イソプロピリデン-9-ブチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



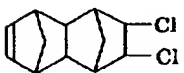
8-クロロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-ブロモテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-フルオロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8,9-ジクロロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

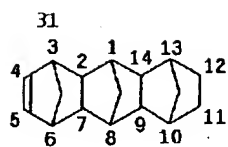
などのテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体：

【0032】

【化21】

30

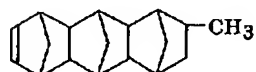
(17)



ヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]

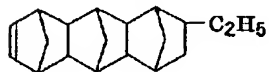
-4-ヘプタデセン



12-メチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]

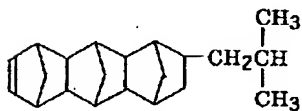
-4-ヘプタデセン



12-エチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]

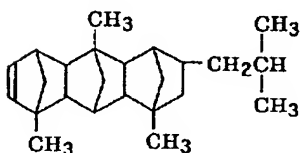
-4-ヘプタデセン



12-イソブチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]

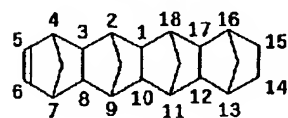
-4-ヘプタデセン



1,6,10-トリメチル-12-イソブチル

ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセンなどのヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-

ヘプタデセン誘導体；

オクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]

-5-ドコセン

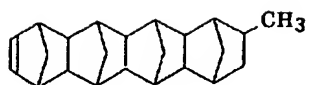
【0033】

【化22】

(18)

特開平8-72210

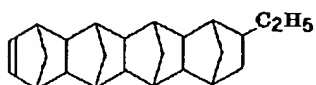
33



15-メチルオクタシクロ

[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.
0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン

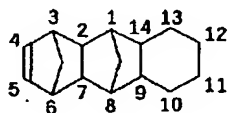
34



15-エチルオクタシクロ

[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.
0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン

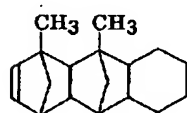
などのオクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.
0^{12,17}]-5-ドコセン誘導体；



ペンタシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]

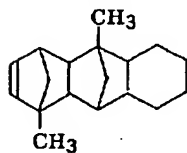
-4-ヘキサデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]

-4-ヘキサデセン



1,6-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]

-4-ヘキサデセン

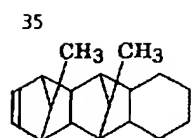
【0034】

【化23】

(19)

特開平8-72210

36

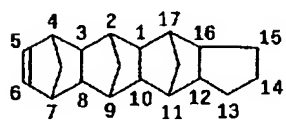


15,16-ジメチルペンタシクロ

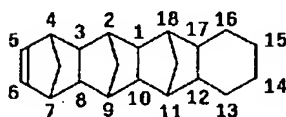
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]

-4-ヘキサデセン

などのペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-
ヘキサデセン誘導体；



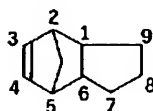
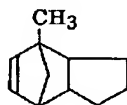
ヘプタシクロ

[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.
0^{12,16}]-5-エイコセン

ヘプタシクロ

[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.
0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは
ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；

トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

2-メチルトリシクロ

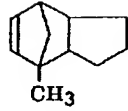
[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

【0035】

【化24】

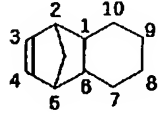
37

38

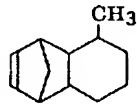


5-メチルトリシクロ
[4.3.0.1^{2,5}]-3-アセン

などのトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-アセン誘導体；

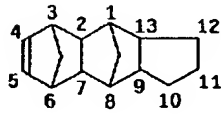


トリシクロ
[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

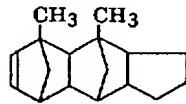


10-メチルトリシクロ
[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

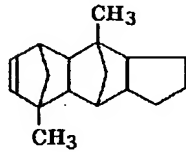
などのトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体；



ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン

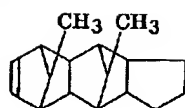


1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン

[0036]

30 【化25】

39



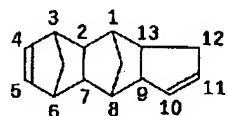
14,15-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]

-4-ペンタデセン

などのペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-

ペンタデセン誘導体；

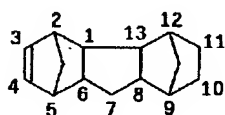


ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]

-4,10-ペンタデカジエン

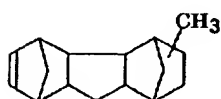
などのジエン化合物；



ペンタシクロ

[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

-3-ペンタデセン



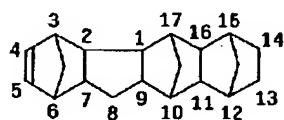
メチル置換ペンタシクロ

[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

-3-ペンタデセン

などのペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-

ペンタデセン誘導体；



ヘプタシクロ

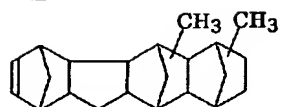
[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-エイコセン

【0037】

〔化26〕

40

41

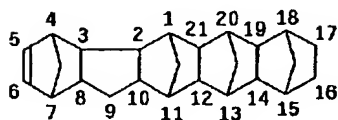


ジメチル置換ヘプタシクロ

[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.
0^{2,7}.0^{11,16}]-4-エイコセン

などのヘプタシクロ[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]
-4-エイコセン誘導体；

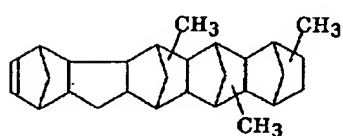
42



ノナシクロ

[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.
0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]

-5-ペンタコセン

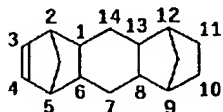


トリメチル置換ノナシクロ

[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.
0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]

-5-ペンタコセン

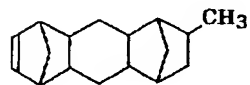
などのノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.
0^{12,21}.0^{14,19}]-5-ペンタコセン誘導体；



ペンタシクロ

[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

-3-ヘキサデセン



11-メチルペンタシクロ

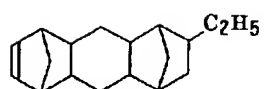
[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]

-3-ヘキサデセン

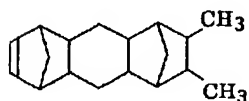
【0038】

【化27】

43

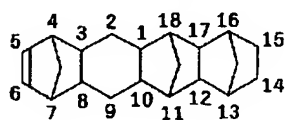


11-エチル-ペンタシクロ
[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ヘキサデセン

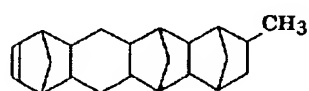


10,11-ジメチル-ペンタシクロ
[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ヘキサデセン

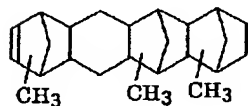
などのペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-
ヘキサデセン誘導体；



ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.
0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン



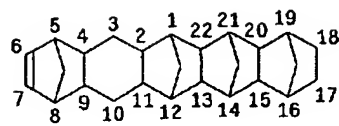
15-メチル-ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.
0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン



トリメチル-ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.
0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-
5-ヘンエイコセン誘導体；

44



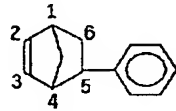
ノナシクロ

[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.
0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]

-6-ヘキサコセン

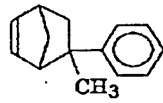
などのノナシクロ[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.
0^{13,22}.0^{15,20}]-6-ヘキサコセン誘導体；

そしてさらには、



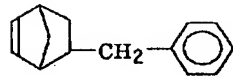
5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]

ヘプト-2-エン



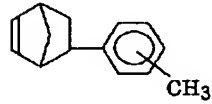
5-メチル-5-フェニル-ビシクロ

[2.2.1]ヘプト-2-エン



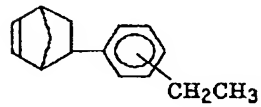
5-ベンジル-ビシクロ[2.2.1]

ヘプト-2-エン



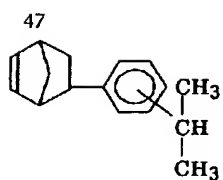
5-トリル-ビシクロ

[2.2.1]ヘプト-2-エン

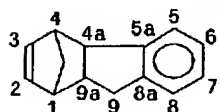


5-(エチルフェニル)-ビシクロ

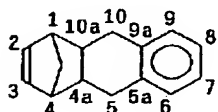
[2.2.1]ヘプト-2-エン



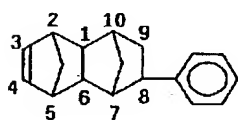
5-(イソプロピルフェニル)-
ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



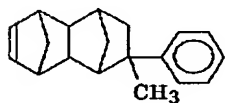
1,4-メタノ-1,4,4a,9a-
テトラヒドロフルオレン



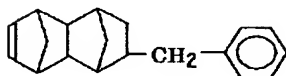
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-
ヘキサヒドロアントラセン



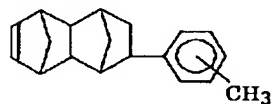
8-フェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-
3-ドデセン



8-メチル-8-フェニル-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-
3-ドデセン



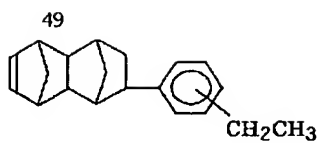
8-ベンジル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



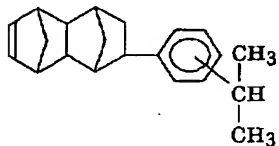
8-トリル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0041】

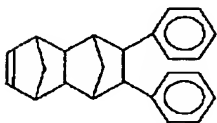
【化30】



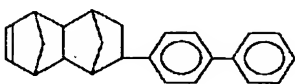
8-(エチルフェニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



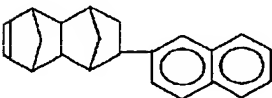
8-(イソプロピルフェニル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-
ドデセン



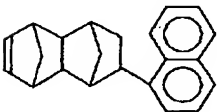
8,9-ジフェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



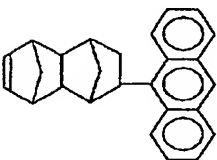
8-(ビフェニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

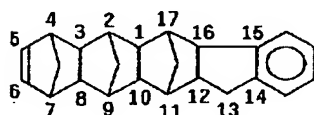
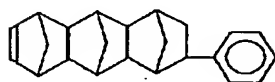
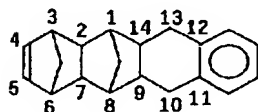
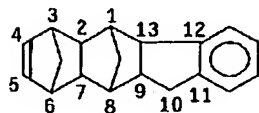
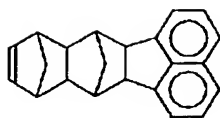


8-(α-ナフチル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-(アントラセニル)-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-
3-ドデセン

51



(シクロペンタジエン-アセナフチ
レン付加物)にシクロペンタジエン
をさらに付加した化合物

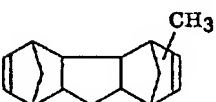
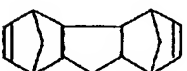
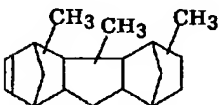
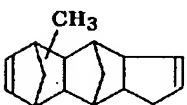
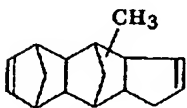
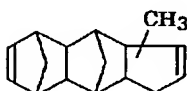
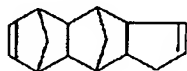
11,12-ベンゾ-ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4-ペンタデセン

11,12-ベンゾ-ペンタシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘキサデセン

11-フェニル-ヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]
-4-ヘプタデセン

14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.
0^{12,16}]-5-エイコセン

【0043】



* * 【化32】

ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4,11-ペンタデカジエン

メチル置換ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4,11-ペンタデカジエン

メチル置換ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4,11-ペンタデカジエン

メチル置換ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]
-4,11-ペンタデカジエン

トリメチル置換ペンタシクロ

[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]
-3-ペンタデセン

ペンタシクロ

[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]
-3,10-ペンタデカジエン

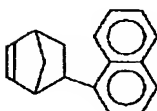
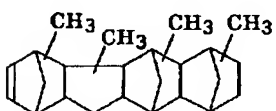
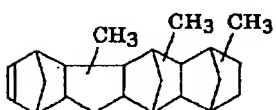
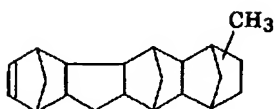
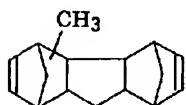
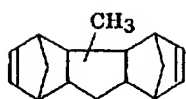
メチル置換ペンタシクロ

[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]
-3,10-ペンタデカジエン

52

【0044】

53



【0045】

(28)

特開平8-72210

54

＊ ＊【化33】

メチル置換ペンタシクロ

[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]

-3,10-ペンタデカジエン

メチル置換ペンタシクロ

[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]

-3,10-ペンタデカジエン

メチル置換ヘプタシクロ

[7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}]-4-エイコセン

トリメチル置換ヘプタシクロ

[7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}]-4-エイコセン

テトラメチル置換ヘプタシクロ

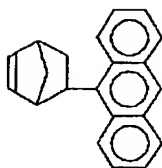
[7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}]-4-エイコセン

5-(α-ナフチル)ビシクロ[2.2.1.]

ヘプト-2-エン

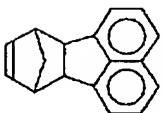
【化34】

55



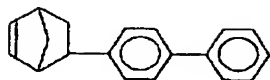
5-(アントラセニル)ビスシクロ

[2.2.1.]ヘプト-2-エン



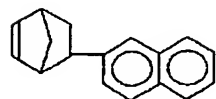
シクロペンタジエン-アセナフチレン

付加物



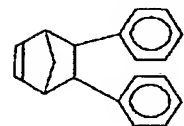
5-(ビフェニル)-ビスシクロ

[2.2.1.]ヘプト-2-エン



5-(β-ナフチル)-ビスシクロ

[2.2.1.]ヘプト-2-エン



5,6-ジフェニル-ビスシクロ

[2.2.1.]ヘプト-2-エン

【0046】上記のような式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィン、シクロペンタジエン類と対応する構造を有するオレフィン類とのディールス・アルダー反応により製造することができる。これらの環状オレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0047】本発明で用いられる(a-1)～(a-3)の環状オレフィン系樹脂は、上記のような式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンを用いて、例えば特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開昭64-106号公報、特開平1-156308号公報および特開平1-197511号公報などにおいて本出願人が提案した方法に従い、適宜条件を選択することにより製造することができる。

【0048】(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体

本発明で(A1)環状オレフィン系樹脂として用いられる(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、通常、エチレンから誘導される構成単位を52～90モル%、好ましくは55～80モル%の量で、環状オレフィンから誘導される構成単位を10～48モル

%、好ましくは20～45モル%の量で含有している。なお、エチレン組成および環状オレフィン組成は¹³C-NMRによって測定される。

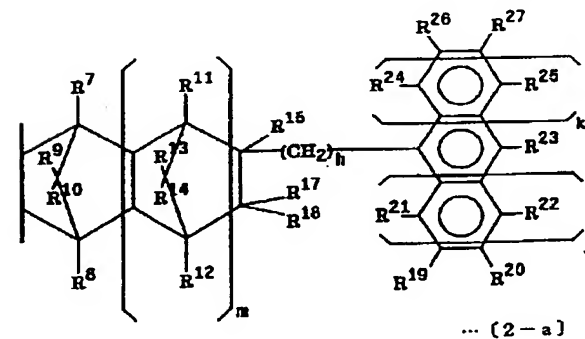
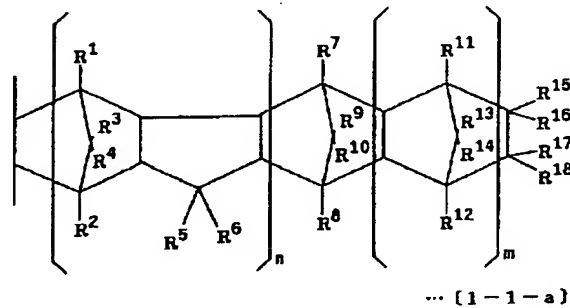
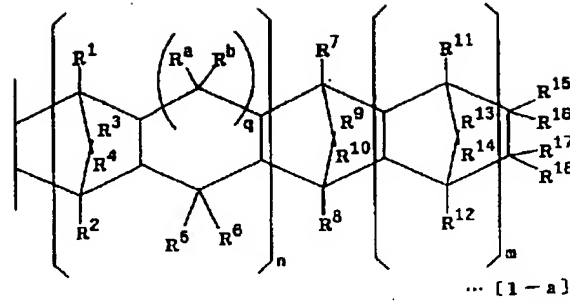
【0049】この(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体では、上記のようなエチレンから誘導される構成単位と環状オレフィンから誘導される構成単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。この共重合体を実質的に線状であって、実質的にゲル状架橋構造を有していないことは、この共重合体有機溶媒に溶解し、不溶分を含まないことにより確認することができる。たとえば後述するようにして極限粘度[η]を測定する際に、この共重合体が135℃、デカリンに完全に溶解することにより確認することができる。

【0050】本発明で用いられる(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、前記式

〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンから誘導される構成単位の少なくとも一部は、それぞれ下記構造式〔1-a〕または〔2-a〕で示される構造を有していると考えられる。また、式〔1-1〕で表される環状オレフィンの少なくとも一部は下記構造式〔1-1-a〕で表される構造を有していると考えられる。

【0051】

〔化35〕



上記式 [1 - a]、[1 - 1 - a] において、n、m、q、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a 、 R^b は式 [1] と同じものを表す。式 [2 - a] において、m、h、j、k、 $R^7 \sim R^{18}$ および $R^{19} \sim R^{24}$ は式 [2] と同じものを表す。【0052】また本発明で用いられる (a-1) エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される構成単位を含有していてもよい。このような他のモノマーとしては、上記のようなエチレンまたは環状オレフィン以外のオレフィンや、ノルボルネン類、非共役ジエン類などを挙げることができ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4ジメチル-1-ヘキセン、4,4ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数3~20の α -オレフィン、シクロブテン、シク

ロペンテン、シクロヘキセン、3,4ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソプロピル-2-ノルボルネン、5-n-ブチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6ジメチル-2-ノルボルネン、5-クロロ-2-ノルボルネン、5-フルオロ-2-ノルボルネンなどのノルボルネン類、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類等を挙げることができる。

【0053】これらの他のモノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。(a-1) エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記のような他のモノマーから誘導される構成単位は、通常20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で

含有されていてもよい。

【0054】本発明で用いられる(a-1)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンと式

【1】または【2】で表される環状オレフィンとを用いて、前記公報に開示された製造方法により製造することができる。これらのうちでも、この共重合を炭化水素溶媒中に行い、触媒としてこの炭化水素溶媒に可溶性のバナジウム化合物および有機アルミニウム化合物から形成されるバナジウム系触媒、チタン化合物および有機アルミニウム化合物から形成されるチタン系触媒、または少

10

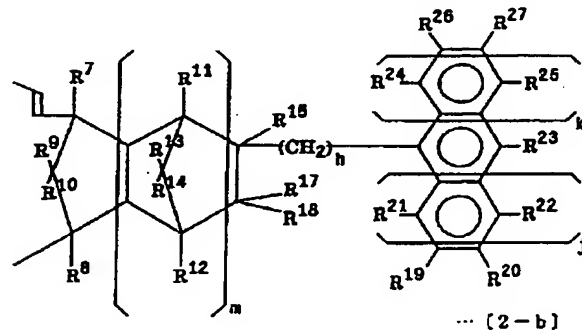
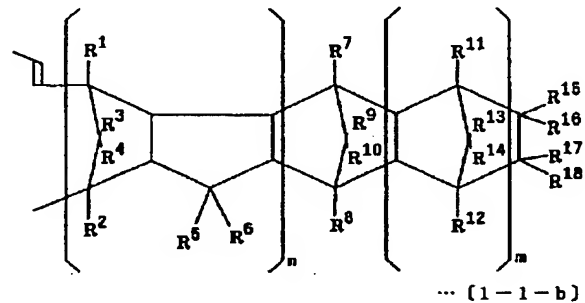
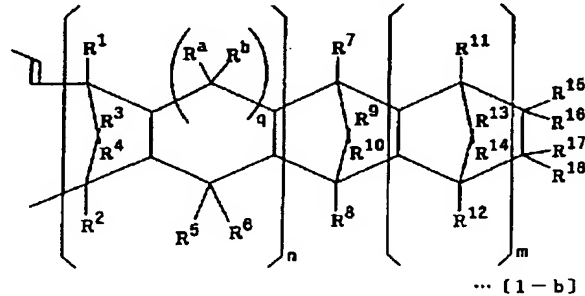
*・環状オレフィンランダム共重合体を製造することが好ましい。

【0055】(a-2)環状オレフィンの開環(共)重合体

本発明で用いられる(a-2)環状オレフィンの開環(共)重合体は、前記式【1】または【2】で表される環状オレフィンから誘導される構成単位からなり、この構成単位の少なくとも一部は、下記式【1-b】または【2-b】で表される構造を有していると考えられる。また、式【1-1】で表される環状オレフィンの少なくとも一部は次式【1-1-b】で表される構造を有していると考えられる。

【0056】

【化36】



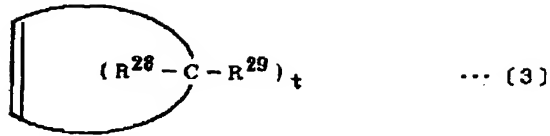
上記式【1-b】、【1-1-b】において、n、m、q、R¹～R¹⁸ならびにR^a、R^bは式【1】と同じものを表す。式【2-b】において、m、h、j、k、R⁷～R¹⁸およびR¹⁹～R²⁷は式【2】と同じものを表す。【0057】環状オレフィン系開環(共)重合体(a-2)は、前記環状オレフィンを必須成分とするものであ

50

るが、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を含有していてもよい。任意に共重合されていてもよい不飽和単量体としては、例えば下記式【3】で表される環状オレフィンなどを挙げることができる。

【0058】

【化37】



上記式〔3〕中、 R^{28} および R^{29} は、水素原子、炭化水素基またはハロゲン原子であって、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 t は2以上の整数であって、 R^{28} および R^{29} が複数回繰り返される場合には、これらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0059】前記式〔3〕で示されるモノマー成分としては、例えばシクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセン、メチルシクロペンテン、メチルシクロヘキセン、メチルシクロヘプテン、メチルシクロオクテン、メチルシクロノネン、メチルシクロデセン、エチルシクロペンテン、エチルシクロブテン、エチルシクロオクテン、ジメチルシクロペンテン、ジメチルシクロヘキセン、ジメチルシクロヘプテン、ジメチルシクロオクテン、トリメチルシクロデセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンなどを挙げることもできる。

【0060】前記式〔3〕以外に任意に共重合されてもよい不飽和単量体としては、具体的には2,3,3a,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン等の環状オレフィンを挙げることもできる。このような任意に共重合されてもよい不飽和単量体は単独で、または組合せて使用することができ、通常、環状オレフィン系開環（共）重合体

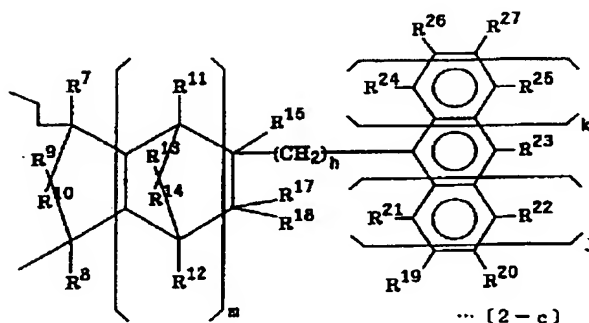
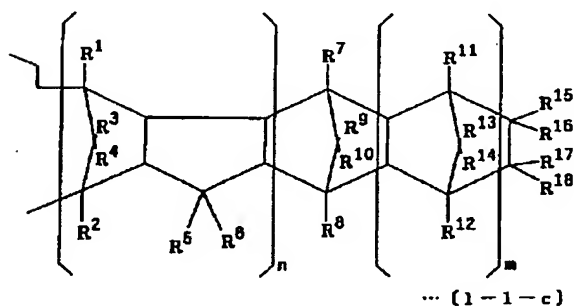
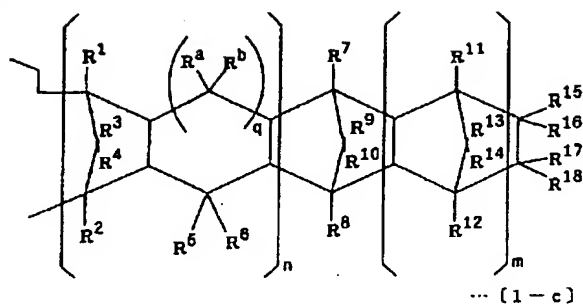
($a-2$)100モル%に対して50モル%未満の量で用いられる。

【0061】このような開環（共）重合体は、前記公報に開示された製造方法により製造することができる。具体的には、前記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンを開環重合触媒の存在下に、重合または共重合させることにより製造することができる。このような開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムまたは白金などから選ばれた金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、パラジウム、ジルコニウムまたはモリブデンなどから選ばれた金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

【0062】本発明で用いられる($a-2$)開環（共）重合体の水素化物は、上記のようにして得られる($a-2$)開環（共）重合体を、従来公知の水素添加触媒の存在下に水素化して得られる。この($a-2$)開環（共）重合体の水素化物において、式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンから誘導される構成単位のうち、少なくとも一部は下記式〔1-c〕または〔2-c〕で表される構造を有していると考えられる。また、式〔1-1〕で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、次式〔1-1-c〕で表される構造を有していると考えられる。

【0063】

【化38】



上記式 [1-c]、[1-1-c] において、n、m、q、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a 、 R^b は式 [1] と同じものを表す。式 [2-c] において、m、h、j、k、 $R^7 \sim R^{18}$ および $R^{19} \sim R^{28}$ は式 [2] と同じものを表す。

【0064】(a-3) グラフト変性物

本発明で用いられる (a-3) のグラフト変性物は、上記のような (a-1) エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、または (a-2) 環状オレフィンの開環 (共) 重合体もしくはその水素化物の一部を、変性剤でグラフト変性して得られる。

【0065】変性剤としては、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、これらの酸無水物または不飽和カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体などを挙げることができる。本発明で用いられる (a-3) グラフト変性物において、変性剤から誘導される構成単位の含有率は、通常 10 モル% 以下である。

【0066】このような (a-3) グラフト変性物は、所望の変性率になるように、(a-1) エチレン・環状オレフィンランダム共重合体または (a-2) 環状オレフィンの開環 (共) 重合体もしくはその水素化物に、変

性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン系樹脂とを混合することにより製造することもできる。

【0067】本発明で用いられる (A1) 環状オレフィン系樹脂は、上記のような (a-1)、(a-2) および (a-3) からなる群から選ばれ、これらを 2 種以上組み合わせたものであってもよい。本発明では、(A1) 環状オレフィン系樹脂として、これらのうちでも、(a-1) エチレン・環状オレフィンランダム共重合体が好ましく用いられる。

【0068】本発明のオレフィン系多層積層体は、上記のような環状オレフィン系樹脂 (A1) から形成される第 1 の層と後述するオレフィン系 (共) 重合体またはそれを含む組成物 (B) から形成される第 2 の層との積層体であってもよいが、この環状オレフィン系樹脂 (A1) から形成される第 1 の層が、環状オレフィン系樹脂組成物 (A2) から形成されていてもよい。

【0069】即ち、(A2) 環状オレフィン系樹脂組成物からなる第 1 の層は、上述の (a-1) エチレン・環

状オレフィンランダム共重合体、(a-2)開環共重合体もしくはその水素添加物および(a-3)グラフト変性物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂と、(b)ポリオレフィンとからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成される。

【0070】ここで(b)ポリオレフィンとしては、通常は炭素数2~20の α -オレフィンの(共)重合体を使用される。具体的にはこの炭素数2~20の α -オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどを挙げることができる。

【0071】本発明で使用される(b)ポリオレフィンは、上記のような α -オレフィンの単独重合体であってもよい、また2種以上の α -オレフィンの共重合体であってもよい。さらに、この(b)ポリオレフィンには、このポリオレフィンの特性を損なわない範囲内で、この上記のような α -オレフィンに、ノルボルネン類、非共役ジエン類などの他の単量体が共重合していてもよい。こうした他の単量体の例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソプロピル-2-ノルボルネン、5-n-ブチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-クロロ-2-ノルボルネンおよび5-フルオロ-2-ノルボルネンなどのノルボルネン類、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類等を挙げることができる。

【0072】これらの他のモノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。特に本発明では、この(b)ポリオレフィンが、ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンであることが好ましい。この(b)ポリオレフィンがポリエチレンである場合に、このポリエチレンはエチレンの単独重合体であってもよいし、エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体であってもよい。

【0073】この(b)ポリオレフィンが、例えば、ポリエチレンである場合、エチレンの単独重合体、またはエチレン含有量が60モル%以上、好ましくは70モル%以上のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体で

あって、密度が0.830 g/cm³以上、好ましくは0.87~0.94 g/cm³、190℃のメルトフローレートが0.01~100 g/10分、好ましくは0.03~50 g/10分、ピカット軟化点が50~140℃、好ましくは80~130℃の範囲にあるものを使用するのが望ましい。

【0074】エチレンと共重合する他の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどの炭素数3~14、好ましくは3~10のものを挙げることができる。

【0075】また、この(b)ポリオレフィンが、例えば、ポリプロピレンである場合に、このポリプロピレンはプロピレンの単独重合体であってもよいし、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体であってもよい。この(b)ポリオレフィンがポリプロピレンである場合、プロピレンの単独重合体、またはプロピレン含有量が70モル%以上、好ましくは80モル%以上のポリプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体であって、密度が0.85 g/cm³以上、好ましくは0.89~0.91 g/cm³、230℃のメルトフローレートが0.01~100 g/10分、好ましくは0.05~50 g/10分、ピカット軟化点が100~170℃、好ましくは110~160℃の範囲にあるものを使用するのが望ましい。

【0076】プロピレンと共重合する他の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどの炭素数2~14(プロピレンを除く)、好ましくは2~10(プロピレンを除く)のものを挙げることができる。

【0077】また、この(b)ポリオレフィンはグラフト変性物であってもよい。ここで使用される変性剤としては、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、これらの酸無水物または不飽和カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体などを挙げることができる。この(b)ポリオレフィンがグラフト変性物である場合に、このポリオレフィン(b)中における変性剤から誘導される構成単位の含有率は、通常10モル%以下である。

【0078】このようなグラフト変性物は、所望の変性率になるようにポリオレフィンに変性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の

67

変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性のポリオレフィンとを混合することにより製造することもできる。

【0079】環状オレフィン系樹脂組成物(A2)中に占める環状オレフィン系樹脂(A1)の割合は、通常50重量%以上、好ましくは60~99重量%、ポリオレフィン(b)の割合は、通常50重量%未満、好ましくは1~40重量%とするのが望ましい。

【0080】本発明で用いられる(A)環状オレフィン系樹脂または環状オレフィン系樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、前記(a-1)~(a-3)および(b)以外の他の成分として、衝撃強度を向上させるためのゴム成分を配合したり、他の樹脂成分、耐熱安定剤、耐候安定剤、耐光安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、特定波長の光だけを吸収する染料、顔料、天然油、合成油、ワックスまたは可透光性の充填剤などを配合することができる。これらの他の成分の配合量は、環状オレフィン系樹脂(A1)および他の成分の合計量、または環状オレフィン系樹脂(A1)、ポリオレフィン

(b)および他の成分の合計量に占める割合で、通常50重量%未満とするのが望ましい。

【0081】例えば、任意成分として配合される安定剤として具体的には、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキサミドビス[エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のフェノール系酸化防止剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩；多価アルコールの脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

【0082】これらは単独で配合してもよく、例えばテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートとの組合せのように組み合わせて使用することもできる。本発明では特に、フェノール系酸化防止剤と多価アルコールの脂肪酸エステルとを組合せて用いることが好ましく、このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては3価以上の多価アルコールのアルコール性水酸基の一部がエステル化された多価アルコール脂肪酸エステルを挙げることができる。

【0083】このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては、具体的にはグリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノバルミテート、グリセリンジステアレート、グリセリンジラウレート等のグリセリン脂肪酸エステル；ペンタエリスリトールモノステアレート(pentaerythritol mono stearate)、ペンタエリスリトール

68

ルモノラウレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等のペンタエリスリトールの脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、相互間で組合せて用いてもよい。

【0084】フェノール系酸化防止剤は、必須成分の合計100重量部に対して10重量部未満、好ましくは5重量部未満、さらに好ましくは2重量部未満の割合で用いるのが望ましい。また多価アルコールの脂肪酸エステルは、必須成分の合計100重量部に対して10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で用いるのが望ましい。

【0085】環状オレフィン系樹脂(A1)とポリオレフィン(b)とから環状オレフィン系樹脂組成物(A2)を製造するには公知の混合方法が採用でき、例えば、ヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合する方法、混合後さらに一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等により溶融混練した後、造粒あるいは粉碎する方法などを挙げることができる。

【0086】(B)オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物

次に本発明の多層積層体の第2の層の形成材料であるオレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物について説明する。ここで使用される(B)オレフィン系(共)重合体としては、通常は炭素数2~20のα-オレフィンの(共)重合体を使用される。

【0087】具体的にはこの炭素数2~20のα-オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4ジメチル-1-ヘキセン、4,4ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどを挙げることができる。

【0088】本発明で使用される(B)オレフィン系(共)重合体は、上記のようなα-オレフィンの単独重合体であってもよいし、また2種以上のα-オレフィンの共重合体であってもよい。また、この(B)オレフィン系(共)重合体には、不飽和基含有極性モノマーが共重合していてもよい。

【0089】上記α-オレフィンと共重合する不飽和基含有極性モノマーとしては、酢酸ビニル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の炭素数1~8、好ましくは1~4のアルキル基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル；その他にアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどを挙げることができる。

【0090】さらに、この(B)オレフィン系(共)重合体には、この共重合体の特性を損なわない範囲内で、この上記のような α -オレフィンに、ノルボルネン類、非共役ジエン類などの他の単量体が共重合していてもよい。こうした他の単量体の例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソプロピル-2-ノルボルネン、5-n-ブチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-クロロ-2-ノルボルネンおよび5-フルオロ-2-ノルボルネンなどのノルボルネン類、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類等を挙げることができる。

【0091】これらの他のモノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。特に本発明では、この(B)オレフィン系(共)重合体が、ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンであることが好ましい。この(B)オレフィン系(共)重合体がポリエチレンである場合に、このポリエチレンはエチレンの単独重合体であってもよいし、エチレンと他の α -オレフィンおよび/または不飽和基含有極性モノマーとの共重合体であってもよい。

【0092】この(B)オレフィン系(共)重合体が、例えば、ポリエチレンである場合、エチレンの単独重合体、またはエチレン含有量が80モル%以上、好ましくは90モル%以上のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体であって、密度が0.89~0.98 g/cm³、好ましくは0.90~0.94 g/cm³のものを使用する。また、他の物性として、190℃のメルトフローレートが0.05~100 g/10分、好ましくは0.5~50 g/10分、ピカット軟化点が70~120℃、好ましくは75~110℃の範囲にあるものを使用するのが望ましい。

【0093】エチレンと共重合する他の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどの炭素数3~14、好ましくは3~10のものを挙げることができる。

【0094】また、この(B)オレフィン系(共)重合体が、例えば、ポリプロピレンである場合に、このポリ

プロピレンはプロピレンの単独重合体であってもよいし、プロピレンと他の α -オレフィンおよび/または不飽和基含有極性モノマーとの共重合体であってもよい。また、例えばこの(B)ポリオレフィンがポリプロピレンである場合、プロピレンの単独重合体、またはプロピレン含有量が70モル%以上、好ましくは80モル%以上のポリプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体であって、融点(T_m)が120~170℃、好ましくは120~145℃、密度が0.83 g/cm³以上、好ましくは0.89~0.92 g/cm³、190℃のメルトフローレートが0.01~100 g/10分、好ましくは0.05~50 g/10分、ピカット軟化点が100~170℃、好ましくは110~160℃の範囲にあるものを使用するのが望ましい。

【0095】プロピレンと共重合する他の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどの炭素数2~14(プロピレンを除く)、好ましくは2~10(プロピレンを除く)のものを挙げることができる。

【0096】オレフィン系(共)重合体を含む組成物(B)は、上記オレフィン系(共)重合体(B)にその他の成分を配合したものである。その他の成分としては、ゴム成分、他の樹脂成分、耐熱安定剤、耐候安定剤、耐光安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、特定波長の光だけを吸収する染料、顔料、天然油、合成油、ワックスまたは可透光性の充填剤などがあげられる。前記オレフィン系(共)重合体(B)とゴム成分を含む組成物(B)は衝撃強度が改善されるので好ましい。

【0097】上記ゴム成分としては制限されないが、例えばEPR(エチレン・プロピレンゴム)、EBR(エチレン・ブテンゴム)等のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体、あるいはEPDM(エチレン・プロピレン・ジエンメチレンリンケージ)、EBDM(エチレン・ブテン・ジエンメチレンリンケージ)等のエチレン・ α -オレフィン・ジエン三元共重合体などがあげられる。オレフィン系(共)重合体を含む組成物(B)中に占めるその他の成分の割合は、通常50重量%未満、好ましくは1~40重量%、特に好ましくは1~20重量%である。

【0098】本発明のポリオレフィン系多層積層体は、前記(A)環状オレフィン系樹脂、環状オレフィン系樹脂組成物またはこれらと必要に応じて配合される他の成分との組成物からなるシートまたはフィルム層と、前記(B)オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成

10

20

30

40

50

物からなるシートまたはフィルム層との積層体である。
 【0099】積層の形態としては、オレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層／環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層／オレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層、環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層／オレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層／環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層、オレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層／環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層など、任意の形態を挙げることができる。

【0100】このような本発明のポリオレフィン系多層積層体において、（A）環状オレフィン系樹脂（組成物）層と、（B）オレフィン（共）重合体（組成物）層との厚さは、本発明の多層積層体の用途等を考慮して適宜設定することができるが、通常の場合、（A）環状オレフィン系樹脂（組成物）層の厚さは1 μ m～10mmの範囲内にあり、（B）オレフィン系（共）重合体（組成物）層の厚さは1 μ m～10mmの範囲内にある。そして、本発明のポリオレフィン系多層積層体全体の厚さは、この積層体の用途、積層される層の数等によって異なるが、通常は、2 μ m～20mmの範囲内にある。

【0101】上記のような環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層とオレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層とは、例えば、多層Tダイ法、多層インフレーション法、押出ラミネーション法等の共押出成形法、ウェットorドライラミネーション法、多層ブロー法、2色成形法、サンドイッチ成形法、スタンピング成形法など、一般的な多層積層体の成形法を採用して積層することができる。

【0102】本発明の環状オレフィン系樹脂（組成物）（A）層とオレフィン系（共）重合体（組成物）（B）層を直接積層する場合、用途によっては接着強度が不足する場合がある。その場合は（A）層と（B）層とを積層するに際して、第3の層として接着剤層（以下、（C）層という場合がある）により接着するのが好ましい。

【0103】こうした場合に本発明で好ましく使用することができる接着剤としては、（C）低結晶性乃至非晶性軟質共重合体またはこうした軟質共重合体を含有する軟質共重合体組成物を挙げることができる。ここで低結晶性乃至非晶性軟質共重合体としては、変性ポリオレフィンまたは不飽和ポリオレフィンを含有する接着性樹脂組成物が用いられる。この変性ポリオレフィンは、ASTM D1238Lにより測定したメルトフローレート（MFR）が、通常は0.1～50g/10分、好ましくは0.2～20g/10分の範囲内にあり、密度が通常は0.850～0.900g/cm³、好ましくは0.855～0.895g/cm³の範囲内にあり、エチレン含有量が30～95モル%、好ましくは40～92モル%の範囲内にあり、かつX線回折法により測定した結晶化度が通常

は40%以下、好ましくは30%以下であるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体から製造される。

【0104】このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を構成する α -オレフィンとしては、通常は、炭素数が3～20の α -オレフィンが使用される。このような α -オレフィンの例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセンおよび1-オクタデセンを挙げることができる。この α -オレフィンは単独であるいは組み合わせて共重合させることができる。

【0105】このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、前述のように低結晶性乃至非晶性のポリオレフィンであり、この共重合体についてASTM D 3418により測定した融点は通常は100℃以下である。本発明では接着剤として上記のような低結晶性乃至非晶性軟質共重合体を単独で使用することもできるし、さらにこの低結晶性乃至非晶性軟質共重合体に粘着賦与剤を配合して組成物とすることもできる。

【0106】即ち、この低結晶乃至非晶性軟質共重合体には、脂肪族系炭化水素樹脂および／または芳香族系炭化水素樹脂を水素添加した脂環族系炭化水素樹脂を配合して使用することができる。このような樹脂は粘着剤であるが、極性基を持たないため、上記の低分子量乃至非晶性軟質共重合体との相溶性が良い。なかでも環球法により測定した軟化点が105～150℃、好ましくは110～140℃の範囲内にあり、芳香族環への水素添加率が80%以上、好ましくは85%以上の脂環族系炭化水素樹脂を使用することが望ましい。接着剤として軟質共重合体組成物を使用する場合、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体を60～98重量%、このような脂肪族系炭化水素樹脂および／または脂環族炭化水素樹脂を2～40重量%の量で使用する。

【0107】さらに、この低結晶性乃至非晶性軟質重合体は、全部または一部が不飽和カルボン酸またはその誘導体に変性されていてもよいし、この低結晶性乃至非晶性軟質共重合体に変性ポリエチレンを配合することもできる。この変性ポリエチレンは、不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量が0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、密度が0.920～0.98g/cm³、好ましくは0.905～0.970g/cm³の範囲内にあり、X線回折法により測定した結晶化度が45%以上、好ましくは50～80%の範囲内にある変性ポリエチレンである。この変性ポリエチレンを製造するには、メルトフローレート（MFR：ASTM D 1238, E）が0.001～100g/10分、密度が0.905～0.980g/cm³の範囲内にあり、X線回折法により測定した結晶化度が45%以上のエチレンの単独重合体を使用することもできるし、 α -オレフィンと組み合わせて共重合体として使用することも可能である。ここでエチレンと共に共重合させることができる α -オレ

フィンの例としては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび1-デセンを挙げることができる。

【0108】上記のポリエチレンにグラフトする不飽和カルボン酸またはその誘導体としてはアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸TM（エンドシス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸）などの不飽和カルボン酸またはその誘導体、例えば酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物、エステル等を挙げることができ、具体的には塩酸マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどを挙げることができる。これらの中でも不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸TMまたはこれらの酸無水物が好ましい。上記のようなグラフト剤を用いたポリエチレンの変性は、従来から採用されている方法に準じて行うことができる。

【0109】軟質共重合体組成物に上記のような変性エチレンを配合する場合には、この変性エチレンは低結晶性乃至非晶性軟質共重合体100重量部に対して通常は0.1～50重量%の量で使用される。さらに、軟質共重合体組成物は、上述のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体と、エチレン・酢酸ビニルランダム共重合体および／またはエチレン・ビニルアルコールランダム共重合体であってもよい。この場合には、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は60～98重量%の量で、エチレン・酢酸ビニルランダム共重合体および／またはエチレン・ビニルアルコールランダム共重合体は2

～40重量%の量で使用することが好ましい。

【0110】上記のような(C)低結晶性乃至非晶性軟質共重合体あるいは軟質重合体組成物を用いることにより、環状オレフィン系樹脂あるいは環状オレフィン系樹脂組成物(A)から形成される第1の層とオレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物(B)から形成される第2の層とを良好に接着させることができる。このような本発明のポリオレフィン系多層積層体を形成するには、多層Tダイ法、多層インフレーション法、押出ラミネーション法等の共押出成形法、ウェットラミネーション、ドライラミネーション、プレス成形等の一般的な多層シートまたはフィルム成形法、コインジェクションブロー等の多層インジェクションブロー、多層ダイレクトブロー等のブロー成形法、サンドイッチ成形、2色成形等の射出成形法、スタンピング成形法を採用することができる。成形されたポリオレフィン系多層積層体は延伸することなくそのまま、または1軸または2軸延伸して用いることができる。また他の機能を付与するため、さらに塩化ビニリデンなどのコートまたはポリアミド、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリエステル等

の他の樹脂フィルムと積層して使用することもできる。

【0111】本発明のポリオレフィン系多層積層体は層間接着性、防湿性、透明性、適度な柔軟性、手切れ性、ヒートシール性およびデッドホールド性に優れ、さらに真空または圧空成形性にも優れていることから、薬品、食品、タバコ包装用の素材として十分な性能を発揮する。このため、本発明のポリオレフィン系多層積層体は包装用シートまたはフィルム、ボトル、コンテナ等の容器として好適に利用することができる。

【0112】被包装物としては、薬剤、食品、日用品、雑貨など、任意のものを挙げることができる。特に錠剤、カプセル剤等の薬剤、米菓、スナック、クッキー等の食品、タバコ、ティーバッグなどの吸湿性の被包装物の包装に使用すると、防湿性と透明性が保証される。

【0113】包装形態としては、バッグ、バック、PTP (press through pack)、プリスターバック、手ひねり、ラッピング、シュリンク、イージーピール等のフィルム、テトラバック、牛乳バック等のシート状の多層成形体より組み立てられる容器、葉ビン、バイアルビン、輸液ボトル、注射器等の医療容器、シャーレ、試験管、分析セル等の理化学機器、化粧ビンなどを挙げることができる。

【0114】特に本発明のポリオレフィン系多層積層体は、バイアルビン、目薬等の医療容器、PTP (press through pack) あるいはプリスターバック、食品包装用フィルムなどの包装材料として特に適している。

【0115】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、特定の環状オレフィン系樹脂あるいは環状オレフィン系樹脂組成物からなる第1の層と、オレフィン系(共)重合体またはそれを含む組成物からなる第2の層とを良好に接着して積層することができるので、層間接着性、成形性、防湿性、機械強度、耐薬品性、透明性、適度な柔軟性、手切れ性、ヒートシール性およびデッドホールド性に優れ、しかも真空または圧空成形性にも優れた包装用材料として極めて良好なポリオレフィン系多層積層体、ならびにこれからなる容器または包装材が提供される。

【0116】

【実施例】次に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例1～13、比較例1

A層が環状オレフィン系樹脂または環状オレフィン系樹脂組成物であり、B層がポリオレフィンまたはそれを含む組成物である2層シートを下記条件で作成した。A層が環状オレフィン系樹脂組成物である場合は、あらかじめ表2、表3に記載の割合(重量比)でドライブレンドした樹脂を熔融混練して組成物として、シート成形用の原料とした。

【0117】(使用原料)

・ETCD-3:エチレンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.

1¹⁰]-3-ドデセン（以下ETCD-3と呼ぶ、前記式〔1〕において、 $n=0$ 、 $m=1$ 、 $q=0$ 、 $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子である環状オレフィン）のランダム共重合体。極限粘度 $[\eta]=0.67\text{dl/g}$ 、軟化温度（TMA） $=90^\circ\text{C}$

・PE-1 : ポリエチレン、MFR $=5.5\text{g}/10$ 分（ 190°C 、 2.16kg ）、密度 $=0.968$ 、ピカット軟化点 $=125^\circ\text{C}$

・PE-2 : ポリエチレン、MFR $=0.11\text{g}/10$ 分（ 190°C 、 2.16kg ）、密度 $=0.952$ 、ピカット軟化点 $=122^\circ\text{C}$

・PE-3 : ポリエチレン、MFR $=7.2\text{g}/10$ 分（ 190°C 、 2.16kg ）、密度 $=0.917$ 、ピカット軟化点 $=86^\circ\text{C}$

・PP-1 : ポリプロピレン、MFR $=7.0\text{g}/10$ 分（ 230°C 、 2.16kg ）、融点 138°C

・PP-2 : ポリプロピレン、MFR $=3.0\text{g}/10$ 分（ 230°C 、 2.16kg ）、融点 151°C

・PB-1 : ポリブテン-1、MFR $=4.0\text{g}/10$ *

表 1

		条 件	実施例 1	実施例 2	実施例 3
A層の樹脂		—	ETCD-3	ETCD-3	ETCD-3
B層の樹脂		—	PP-1	PP-2	PE-3
各層の厚み (μm)	A層/B層	—	70/30	70/30	70/30
破断点応力 (kg/cm^2)	タテ/ヨコ	23°C	450/430	450/450	400/410
破断点伸び (%)	タテ/ヨコ	23°C	5/5	5/5	3/3
ヤング率 (kg/cm^2)	タテ/ヨコ	23°C	20000/19800	21000/21000	18000/18000
エルメンドルフ引裂強度 (kg/cm)	タテ/ヨコ	23°C	7/9	8/8	7/7
フィルムインパクト (kgcm/cm)	タテ/ヨコ	23°C	55	50	70
		0°C	85	85	95
		-30°C	95	95	110
光線透過率 (%)		23°C	91	91	91
ヘイズ (%)		23°C	5	4	4
透湿係数 ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$)		40°C , RH90%	0.13	0.13	0.13
層間接着力 ($\text{g}/15\text{mm}$)		23°C	80	40	40
ヒートシール強度 ($\text{g}/15\text{mm}$)		110°C	0/良	0/良	200/良
/シール面外観		120°C	0/良	0/良	250/良
		130°C	200/良	200/良	400/良

【0120】

*分（ 190°C 、 2.16kg ）、密度 $=0.900$

・P4MP-1 : ポリ-4-メチルペンテン-1、MFR $=22\text{g}/10$ 分（ 260°C 、 5kg ）、密度 $=0.835$ 、融点 $=235^\circ\text{C}$

・PPEP-1 : 上記PP-2の85重量部に対して、MFR $=0.1\text{g}/10$ 分（ 190°C 、 2.16kg ）、エチレン含有量80モル%のエチレン・プロピレン共重合体（EPR）を15重量部の割合で含む組成物

・PPEP-2 : 上記PP-2の60重量部に対して、MFR $=0.1\text{g}/10$ 分（ 190°C 、 2.16kg ）、エチレン含有量80モル%のエチレン・プロピレン共重合体（EPR）を40重量部の割合で含む組成物

【0118】得られた積層体の破断点応力、破断点伸び、ヤング率、エルメンドルフ引裂強度、フィルムインパクト、光透過率、ヘイズ、透湿係数、層間接着力、ヒートシール強度およびシール面外観を表1～表4に示す。

【0119】

【表1】

【表2】

表 2

		条 件	実施例 4	実施例 5	比較例 1
A層の樹脂		—	ETCD-3	ETCD-3	ETCD-3
B層の樹脂		—	PB-1	PAMP-1	—
各層の厚み (μm)	A層/B層	—	70/30	70/30	100/0
破断点応力 (kg/cm ²)	タテ/ヨコ	23℃	410/430	420/420	500/600
破断点伸び (%)	タテ/ヨコ	23℃	5/5	4/4	2/3
ヤング率 (kg/cm ²)	タテ/ヨコ	23℃	18600/18800	19500/19500	27000/27000
エルメンドルフ引裂強度 (kg/cm)	タテ/ヨコ	23℃	8/8	6/7	12/12
フィルムインパクト (kgcm/cm)	タテ/ヨコ	23℃	65	50	40
		0℃	90	90	80
		-30℃	100	90	80
光線透過率 (%)		23℃	91	91	91
ヘイズ (%)		23℃	6	5	0.3
透湿係数 (g・mm/m ² ・24hr)		40℃, RH90%	0.15	0.16	0.09
層間接着力 (g/15mm)		23℃	40	40	—
ヒートシール強度 (g/15mm)		110℃	200/良	—	210/良
／シール面外観		120℃	300/良	—	300/悪
		130℃	450/良	—	300/悪

【0121】

* * 【表3】

表 3

		条 件	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
A層の樹脂		—	ETCD3/PE1=8/2	ETCD3/PE2=8/2	ETCD3/PE1=9/1	ETCD3/PE1=7/3
B層の樹脂		—	PE-3	PE-3	PE-3	PP-1
各層の厚み (μm)	A層/B層	—	70/30	70/30	70/30	70/30
破断点応力 (kg/cm ²)	タテ/ヨコ	23℃	330/120	350/130	360/120	450/420
破断点伸び (%)	タテ/ヨコ	23℃	3/20	4/25	3/13	3/5
ヤング率 (kg/cm ²)	タテ/ヨコ	23℃	16000/16000	16000/16000	17000/17000	17800/17900
エルメンドルフ引裂強度 (kg/cm)	タテ/ヨコ	23℃	3/7	3/7	5/7	5/6
フィルムインパクト (kgcm/cm)	タテ/ヨコ	23℃	120	120	80	70
		0℃	130	130	100	100
		-30℃	130	130	110	100
光線透過率 (%)		23℃	90	90	90	90
ヘイズ (%)		23℃	10	10	9	20
透湿係数 (g・mm/m ² ・24hr)		40℃, RH90%	0.15	0.15	0.14	0.13
層間接着力 (g/15mm)		23℃	550	530	500	430
ヒートシール強度 (g/15mm)		110℃	540/良	530/良	510/良	—
／シール面外観		120℃	—	—	—	—
		130℃	—	—	—	400/良

A層の樹脂の配合比は重量基準

【0122】

【表4】

表 4

	条 件	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
A層の樹脂	—	ETCD3/PP1=7/3	ETCD3/PB1=7/3	ETCD3	ETCD3
B層の樹脂	—	PP-1	PB-1	PPEP-1	PPEP-2
各層の厚み (μ m) A層/B層	—	70/30	70/30	70/30	70/30
破断点応力 (kg/cm ²) 経/ヨコ	23℃	420/420	410/410	450/450	400/400
破断点伸び (%) 経/ヨコ	23℃	4/3	3/3	5/5	8/8
ヤング率 (kg/cm ²) 経/ヨコ	23℃	18100/18000	18000/17800	20000/20000	18000/18000
エマルジョン引裂強度 (kg/cm) 経/ヨコ	23℃	8/8	6/6	8/8	7/7
フィルムインパクト (kg cm/cm). 経/ヨコ	23℃	80	90	55	70
	0℃	110	110	90	100
	-30℃	110	120	100	120
光線透過率 (%) 23℃	89	87	91	91	
ヘイズ (%) 23℃	35	36	5	5	
透湿係数 (g・mm/m ² ・24hr) 40℃, RH90%	0.15	0.15	0.14	0.15	
層間接着力 (g/15mm) 23℃	300	300	80	100	
ヒートシール強度 (g/15mm) 110℃	—	500/良	0/良	0/良	
／シール面外観 120℃	—	500/良	50/良	100/良	
	130℃	300/良	500/良	230/良	300/良

A層の樹脂の配合比は重量基準

【0123】実施例14～実施例19

以下に記載する環状オレフィン系樹脂、軟質共重合体およびポリエチレンを用いて環状オレフィン系樹脂（外）／軟質共重合体（組成物）（中）／ポリエチレン（外）の構成を有する3層の押出シートを成形した。

【0124】・環状オレフィン系樹脂：ETCD-3
（ $[\eta] = 0.67 \text{ dl/g}$ 、TMA = 90℃）を用いた。

・軟質共重合体（組成物）：

EBR；エチレン・ブテン共重合体、MFR = 1.8 g/10分（230℃、2.16kg）、エチレン含量80モル%、結晶化度15%、ガラス転移温度-40℃、

EPR；エチレン・プロピレン共重合体、MFR = 5.4 g/10分（230℃、2.16kg）、エチレン含量80モル%、結晶化度15%、ガラス転移温度-40℃

ポリエチレン；MFR = 2.0 g/10分（190℃、2.16kg）、密度 = 0.92、ピカット軟化点102℃、結晶化度50%

水添石油樹脂；商品名 アルコンP125 軟化点温度125℃、臭素価2、荒川化学（株）製

EVA；エチレン・酢酸ビニル共重合体、MFR = 2.0（190℃、2.16kg）、酢酸ビニル含量25%。

【0125】軟質共重合体は上記樹脂を表5に記載する量で用いた。上記樹脂を複数使用する場合は、あらかじめ表5の割合で混合した上記樹脂を押出機に供給して溶融混練した後用いた。

・ポリエチレン：190℃、2.16kgの条件で測定し

たMFRが2.0 g/10分、密度が0.924 g/cm³のものを使用した。

【0126】下記条件で上記樹脂を用いた3層の押出シートを成形した。

シート層構成：ETCD-3（外）／軟質共重合体（組成物）（中）／ポリエチレン（外）= 40/40/160 μm。

・押出機：40mmφ押出機210℃（外層用）

40mmφ押出機210℃（中間層用）

40mmφ押出機210℃（外層用）

30 成形速度：5m/分。

【0127】得られたシートについて層間接着力を測定した。測定方法は次の通りである。得られたシートのETCD-3層と軟質ポリオレフィン層の接着強度（ F_{ETC0} ）およびポリエチレン層と軟質共重合体層の接着強度（ F_{PE} ）を剥離速度300mm/分でT字剥離することにより測定した。結果を表5に示す。

【0128】実施例20

ETCD-3と実施例14～19で外層に用いたポリエチレン（PE）との2種2層のシートを作成した。この積層体の層構成は：ETCD-3/PE = 40/200（μm）である。得られたシートについて上記実施例14～19と同様の方法で層間接着力を測定した。結果を表5に示す。

【0129】

【表5】

40

表5

軟質共重合体の種類	実施例						
	14	15	16	17	18	19	20
EBR	100	100	80	80	30	70	100
EPR							
ポリエチレン							
水添石油樹脂							
EVA			20	20			
層間接着力							
F_{1100} (g/15mm)	1500	1690	剥離不能	剥離不能	1010	50	50
F_{75} (g/15mm)	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	

軟質共重合体の配合比は重量基準

【0130】実施例21～実施例26

以下に記載する環状オレフィン系樹脂、軟質共重合体およびポリプロピレンを用いて環状オレフィン系樹脂

(外)／軟質共重合体(組成物)(中)／ポリプロピレン(外)の構成を有する3層の押出シートを成形した。

【0131】・環状オレフィン系樹脂：ETCD-3

($[\eta] = 0.67 \text{ dl/g}$ 、 $TMA = 90^\circ\text{C}$)を用いた。

・軟質共重合体(組成物)：

EBR：エチレン・ブテン共重合体、 $MFR = 1.8 \text{ g/10分}$ (230°C 、 2.16 kg)、エチレン含量80モル%、結晶化度15%、ガラス転移温度 -40°C

EPR：エチレン・プロピレン共重合体、 $MFR = 5.4 \text{ g/10分}$ (230°C 、 2.16 kg)、エチレン含量80モル%、結晶化度15%、ガラス転移温度 -40°C

ポリプロピレン： $MFR = 7.0 \text{ g/10分}$ (230°C 、 2.16 kg)、融点 138°C 水添石油樹脂；商品名 アルコンP125 軟化点温度 125°C 、臭素価2、荒川化学(株)製

EVA；エチレン・酢酸ビニル共重合体、 $MFR = 2.0$ (190°C 、 2.16 kg)、酢酸ビニル含量25%。

軟質共重合体は上記樹脂を表6に記載する量で用いた。上記樹脂を複数使用する場合は、あらかじめ表6の割合で混合した上記樹脂を押出機に供給して熔融混練した後を用いた。

・ポリプロピレン： 230°C 、 2.16 kg の条件で測定した MFR が 5.9 g/10分 、融点が 143°C のものをを用いた。

【0132】上記樹脂を用い実施例14～19と同様の方法を採用して3層の押出シートを成形した。

シート層構成：ETCD-3(外)／軟質共重合体(組成物)(中)／ポリプロピレン(外) = $40/40/160 \mu\text{m}$ 。

得られたシートについて上記実施例14～19と同様の方法で層間接着力を測定した。結果を表6に示す。

【0133】

【表6】

軟質共重合体の種類	実施例					
	21	22	23	24	25	26
EBR	100					
EPR		100	80	80	30	
ポリプロピレン					70	100
水添石油樹脂			20			
EVA				20		
層間接着力						
F_{TTC} (g/15mm)	800	770	1100	1020	540	40
F_{T} (g/15mm)	1000	1100	剥離不能	剥離不能	950	剥離不能

軟質共重合体の配合比は重量基準

【0134】実施例27

エチレンとTCD-3とのランダム共重合体(ETCD-3と略す。 $[\eta] = 0.60 \text{ dl/g}$ 、軟化温度(TMA) = 135℃)を内層とし、ポリエチレン(MFRが2.0 g/10分(190℃、2.16kg)、密度 = 0.924 g/cm³)を外層とする、内容積500mlの多層ボトルを、多層ダイレクトブローマシンで成形した。

【0135】得られた瓶の落下強度を下記のようにして行い瓶の落下強度を測定した。

(ブロー瓶落下衝撃試験)水を満たしたブロー瓶を推定破壊高さからコンクリートの床に落下させ割れの有無により、次の瓶の高さを30cmまたは10cm上下して30本落下させて50%破壊高さを求めた。結果を表7に示す。

【0136】実施例28

実施例27で使用したエチレン/TCD-3ランダム共重合体を内層とし、エチレン含量80モル%、MFR = *

表7

	実施例27	実施例28	比較例2
ブロー瓶層構成 外層/中間層/内層	PE/-/ETD	PE/PO/ETD	ETD/-/-
瓶落下強度(cm) (50%破壊高さ)	95	140	30

【0139】実施例29

スクリー径40mmφの2台の単軸押出機を備え付けた、2種3層のシート成形機のシリンダー温度を210℃に設定し、PP-1/ETCD-3/PP-1 = 30/190/30(μm)の2種3層シートを作成した。その後のシートを赤外線加熱し、真空成形によりブ

*1.8 g/10分(230℃、2.16kg、結晶化度15%、ガラス転移点-40℃)のエチレン・プロピレンランダム共重合体(EPR)80重量%と水添石油樹脂(商品名アルコンP125 軟化点温度125℃、臭素価2、荒川化学(株)製)20重量%よりなる組成物(POと略す)を中間層とし、実施例27で用いたポリエチレンを外層とする内容積500mlの多層ボトルを、多層ダイレクトブローマシンにて成形し、実施例27と同様にして瓶の落下強度を測定した。結果を表7に示す。

【0137】比較例2

実施例27で使用したエチレン/TCD-3ランダム共重合体を用い、単層の500mlダイレクトブロー容器を成形した。得られた単層ボトルについて実施例27と同様にして瓶落下強度を測定した。結果を表7に示す。

【0138】

【表7】

リスターバックのポケット形成した。図1にプリスターバックの断面構造を示す。包装体1であるプリスターバックにおいて、2は上記多層積層体からなる成形体、3はシール材、4は被包装物、5はプリスター、6はフランジ部、7はアルミニウム箔、8はヒートシール性樹脂層である。上記のようにしてプリスターバックを製造す

る際のポケット成形性を評価した。またこのシートの透湿係数を測定した。結果を表8に示す。

【0140】比較例3

厚さ250 μ mのETCD-3の単層シートを成形し、実施例29と同様にしてプリスターバックのポケット成形を行った。上記のようにしてプリスターバックを製造する際のポケット成形性を実施例29と同様にして評価した。またこのシートの透湿係数を測定した。結果を表8に示す。

表8

	実施例29	比較例3	比較例4
透過係数(g \cdot mm/m ² ·24hr)	0.05	0.09	0.3
ポケット成形性 *1	○	△	×

*1 ポケット成形性：直径13mm、深さ6mmの形状を真空成形により成形し、形状の仕上がりを目視判定した。

○：底部のエッジがきれいに仕上がる

△：底部のエッジがやや丸みをおびる

×：底部のエッジまで伸ばせない

【0143】実施例30～34

以下に記載する環状オレフィン系樹脂または環状オレフィン系樹脂とポリエチレンとのブレンド材料、およびポリプロピレンまたはポリプロピレンとエチレン系共重合体とのブレンド材料を用いて、ポリプロピレン（組成物）（外）／環状オレフィン系樹脂（組成物）（中）／ポリプロピレン（組成物）（外）の構成を有する3層の押出シートを成形した。

【0144】・環状オレフィン系樹脂：ETCD-3（ $[\eta]$ = 0.67dl/g、TMA = 90℃）を用いた。

・ポリエチレン（PE）；MFR = 5.2 g/10分（190℃、2.16kg）、密度 = 0.968 g/cm³

・ポリプロピレン（PP）；MFR = 6.5 g/10分（230℃、2.16kg）、ホモポリマー

・EBR；エチレン・ブテン共重合体、MFR = 18 g※

表9

	外層	中間層	接着強度(g/15mm)
実施例30	PP	ETCD-3	100
実施例31	PP+PE(40wt%)	ETCD-3	160
実施例32	PP+PE(40wt%)	ETCD-3+PE(20wt%)	230
実施例33	PP+EBR(20wt%)	ETCD-3+PE(20wt%)	430
実施例34	PP+EPR(20wt%)	ETCD-3+PE(20wt%)	370

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の多層積層体を用いたプリスターバックの断面図である。

*【0141】比較例4

厚さ250 μ mのPP-1単層シートを成形し、実施例29と同様にしてプリスターバックのポケット成形を行った。上記のようにしてプリスターバックを製造する際のポケット成形性を実施例29と同様にして評価した。またこのシートの透湿係数を測定した。結果を表8に示す。

【0142】

* 【表8】

※/10分（230℃、2.16kg）、エチレン含量80モル%

・EPR；エチレン・プロピレン共重合体、MFR = 4.5 g/10分（230℃、2.16kg）、エチレン含量80モル%

【0145】EBR、EPRは表9に記載する量で用いた。上記樹脂を複数使用する場合は、表9の割合でドライブレンドし、押出機に供給して熔融混練した後用いた。

シート層構成：ポリプロピレン（組成物）（外）／環状オレフィン系樹脂（組成物）（中）／ポリプロピレン（組成物）（外） = 20/20/20 μ m。

得られたシートについて上記実施例14～19と同様の方法で層間接着力を測定した。結果を表9に示す。

【0146】

【表9】

【符号の説明】

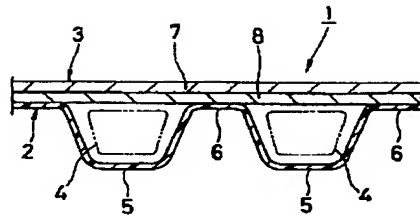
1 包装体

50 2 成形体

- 3 シール材
- 4 被包装物
- 5 プリスター

- * 6 フランジ部
- 7 アルミニウム箔
- * 8 ヒートシール性樹脂層

【図1】



- 1 包装体
- 2 成形体
- 3 シール材
- 4 被包装物
- 5 プリスター
- 6 フランジ部
- 7 アルミニウム箔
- 8 ヒートシール性樹脂層

フロントページの続き

(72)発明者 河内 秀史
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 津川 道男
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井石油化学工業株式会社内